

ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE L'ELECTROMIGRATION DANS LES METAUX

T H E S E

présentée devant l'Université de Nancy - I
pour obtenir le grade de Docteur-ès-Sciences Physiques

par

Loïc TURBAN

soutenue le 14 avril 1975 devant la Commission d'Examen.

Membres du Jury

MM. J.	FRIEDEL
Y.	ADDA
G.	CHAMPIER
N. V.	DOAN
Chr.	JANOT
M.	GERL

ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE L'ELECTROMIGRATION DANS LES METAUX

T H E S E

présentée devant l'Université de Nancy - I
pour obtenir le grade de Docteur-ès-Sciences Physiques

par

Loïc TURBAN

soutenue le 14 avril 1975 devant la Commission d'Examen.

Membres du Jury

MM. J.	FRIEDEL
Y.	ADDA
G.	CHAMPIER
N. V.	DOAN
Chr.	JANOT
M.	GERL



- Remerciements -

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique du Solide de l'Université de Nancy - I.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements au *Professeur M. GERL* qui m'a accueilli et guidé de ses conseils, et à *P. GUILMIN* dont j'ai pu apprécier la collaboration amicale.

Je tiens également à remercier *Monsieur le Professeur J. FRIEDEL* et les *Docteurs Y. ADDA* et *N. V. DOAN* pour l'intérêt qu'ils ont accordé à cette étude, ainsi que les *Professeurs G. CHAMPIER* et *Chr. JANOT* qui ont accepté de participer au Jury.

La partie théorique de cette étude a bénéficié de nombreuses conversations avec *P. PECHEUR* et *M. PIECUCH*.

Je remercie *Madame FRUHLING* qui a aimablement accepté d'assurer la frappe du mémoire et *J. ROEDIGER* pour la réalisation des figures.

Ce travail a été effectué avec l'aide du Commissariat à l'Energie Atomique que je remercie.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
A – ETUDE PHÉNOMÉNOLOGIQUE	4
I – Équations phénoménologiques	4
II – Valence efficace apparente	6
III – Force électrostatique directe	7
IV – Choix du référentiel	8
B – THÉORIES MICROSCOPIQUES DE L'ÉLECTROMIGRATION	10
I – Introduction	10
II – Modèles précédents	11
II.1. – Modèle de Fiks - Huntington	11
II.2. – Modèle de Bosvieux - Friedel	13
II.3. – Modèle de Sorbello	15
II.4. – Modèle de Landauer et Woo	17
III – Présent modèle	17
III.1. – Analyse du saut de diffusion sous champ électrique et origine des forces contribuant à la valence efficace	17
III.2. – Force électrostatique directe	19
III.3. – Force de friction	21
III.3.a. – Expression de la force de friction et relation avec le modèle de B.F.	21
III.3.b. – Méthode de la réponse linéaire pour une perturbation faible	24
III.3.c. – Champ de résistivité résiduelle	32
III.3.d. – Méthode de la réponse linéaire dans le cas général	35
III.4. – Expression de la valence efficace pour les différents modes de diffusion	48
III.4.a. – Diffusion interstitielle	48
III.4.b. – Diffusion substitutionnelle	49
C – ETUDE EXPÉRIMENTALE	51
I – Introduction	51
II – Méthode expérimentale et résultats	52

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555419_0014

II.1 – Choix de la méthode	52
II.2 – Dispositif expérimental	54
II.2.a – Enceinte de diffusion	54
II.2.b – Préparation des échantillons et manipulation	55
II.2.c – Analyse de l'échantillon	56
II.3 – Analyse des résultats	56
II.3.a – Détermination de Z^{**}	56
II.3.b – Causes d'erreurs	57
II.4 – Résultats expérimentaux	58
II.4.a – Electromigration dans le Cuivre	58
II.4.b – Electromigration dans le Nickel	59
III – Discussion et interprétation	60
III.1 – Electromigration dans le Cuivre	60
III.1.a – Variation de la valence efficace avec la température	60
III.1.b – Effet de vent de lacunes	61
III.1.c – Effet de valence	62
III.2 – Electromigration dans le Nickel	66
III.2.a – Force électrostatique directe	66
III.2.b – Force de friction	67
III.3 – Electromigration dans l'Aluminium	69
CONCLUSION	71
ANNEXE A	
ANNEXE B	
ANNEXE C : Equation de transport.	
ANNEXE D : Matrice densité en réponse linéaire	
ANNEXE E	
ANNEXE F : Conductivité électrique.	
ANNEXE G : Calcul de $J_{mt_{kk}}(\mu - i\omega)$.	
ANNEXE H	
BIBLIOGRAPHIE	

I N T R O D U C T I O N

La diffusion à l'état solide est principalement orientée vers l'étude du mouvement au hasard de défauts ponctuels relativement au réseau cristallin.

Sous certaines conditions un *transport de matière* dirigé peut intervenir. C'est le cas d'atomes de soluté ou de lacunes placés dans le champ de contraintes d'une dislocation ou d'un précipité.

Ces perturbations, généralement distribuées au hasard dans la matrice, ne donnent lieu qu'à des *ségrégations locales*. De même le champ électrique induit par une couche d'oxyde peut provoquer une diffusion dirigée, localisée à la surface du cristal. Au cours de la solidification, les gradients thermiques locaux à l'interface solide - liquide provoquent également un transport de matière.

Une meilleure compréhension de ces phénomènes nécessite une étude systématique dans des conditions expérimentales simplifiées (champ électrique ou gradient thermique uniforme). C'est là l'objet des études d'*électromigration* et de *thermomigration* qui correspondent respectivement au *transport de matière dirigé et contrôlable* dans un cristal soumis à un *champ électrique* ou à un *gradient thermique*.

A côté de l'intérêt théorique de telles études qui sera mis en évidence dans ce travail, les applications pratiques se sont largement développées ces dernières années.

L'électromigration est maintenant utilisée pour la purification des métaux, en particulier pour l'élimination des interstitiels qui migrent tous dans la même direction pour une matrice donnée (Peterson, 1968).

Son intérêt technologique s'est considérablement accru avec le développement de la technique des circuits intégrés. Le transport de matière en surface et aux joints de grains dans les films d'Aluminium qui constituent les connexions dans ces circuits est en effet la cause principale de leur détérioration.

Les premières observations d'un transport de matière sous champ électrique dans les phases condensées sont celles de Gérardin (1861) dans les alliages fondus Pb-Sn et Hg-Na.

Plus tard Seith et Wever ont effectué un travail systématique sur les métaux et alliages à l'état solide (Seith et Wever, 1953 ; Wever et Seith, 1955). De l'étude de l'électromigration en fonction de la composition dans les alliages de Hume - Rothery, où le transport est dirigé respectivement vers l'anode dans les phases α à conduction électronique et vers la cathode dans les phases γ à conduction par trous, Seith déduit le rôle essentiel de *l'échange de quantité de mouvement* entre les porteurs de charge et l'atome diffuseur dans le processus de transport.

Cette interprétation est confirmée par les études de Wever sur les métaux purs par la technique des marques superficielles [le transport est dirigé vers l'anode dans le Cuivre (Wever, 1956) et vers la cathode dans le Fer (Wever, 1957)], puis par les travaux de l'équipe de Huntington aux Etats-Unis.

En ce qui concerne l'électromigration dans les alliages dilués, Gilder et Lazarus (1966) développent la technique de la couche mince de radiotraceur. L'étude systématique de *l'effet de valence du soluté* dans les métaux nobles (Doan, 1970 ; Guilmin et col., 1973) a permis de confronter à l'expérience les modèles théoriques développés par Fiks (1959), Huntington (1961), Bosvieux et Friedel (1962). Pour les impuretés normales l'accord est correct alors que des difficultés d'interprétation subsistent pour les impuretés de transition.

Dans un préliminaire, l'étude phénoménologique nous permet de donner une définition thermodynamique de la grandeur caractéristique de l'électromigration : *la valence efficace*. Le problème du couplage entre les différents flux et la force électrostatique directe sont examinés en détail. Le choix du référentiel de mesure y est également abordé.

. La seconde partie de ce travail est consacrée à une étude des théories microscopiques de l'électromigration. Après avoir examiné les modèles existants, l'étude du saut de diffusion sous champ électrique nous permet de mettre en évidence les différentes contributions à la force effective sur l'impureté. Nous présentons ensuite un calcul de la force électrostatique directe qui confirme le résultat obtenu dans l'étude phénoménologique. La force de friction est obtenue en traitant quantiquement le problème du transfert de quantité de mouvement.

Nous montrons qu'au premier ordre en potentiel d'impureté notre approche est équivalente à celles de Bosvieux - Friedel et Huntington - Fiks. Notre modèle diffère toutefois des précédents dans le cas d'une diffusion substitutionnelle. Nous montrons que l'expression usuelle de la force de friction est valable quelle que soit la force de la perturbation dans le cas d'un alliage dilué d'interstitiels. Le calcul du transfert de quantité de mouvement est ensuite repris en utilisant la méthode de la réponse linéaire. Ceci nous permet d'établir une formule de Kubo pour la force de friction utilisable dans diverses situations. Nous traitons en exemple le cas d'un interstitiel en nous affranchissant de l'approximation de Born.

La troisième partie est consacrée à une étude expérimentale de l'électromigration. Après avoir décrit la méthode utilisée dans ce travail, nous présentons les résultats obtenus pour l'électromigration d'impuretés de valences différentes dans le Cuivre et dans le Nickel.

Nous comparons ces résultats à ceux obtenus dans d'autres laboratoires et les discutons à la lumière des modèles présentés précédemment.

Nous confrontons enfin notre modèle pour l'électromigration d'impuretés substitutionnelles aux résultats expérimentaux obtenus par Limoge (1973) et Hehenkamp (1966) dans l'Aluminium.

oooooooo

A. - ETUDE PHENOMENOLOGIQUE.

Une telle étude permet de relier les flux de matière observés expérimentalement au champ électrique appliqué $\vec{E}$ par l'intermédiaire de coefficients phénoménologiques dont la valeur sera précisée par les théories microscopiques.

Elle met en évidence l'effet du couplage entre flux qui donne lieu à une modification de la loi de Nernst - Einstein reliant la vitesse moyenne d'entraînement à la force appliquée.

Elle permet également de préciser le choix du référentiel de mesure.

Nous utilisons les résultats de Adda et Philibert (1966), Manning (1965) et Doan (1970) et examinons en détail le problème de la force électrostatique directe.

I. - EQUATIONS PHENOMENOLOGIQUES : (Adda et Philibert, 1966).

Au voisinage de l'équilibre les flux dépendent linéairement des forces thermodynamiques, les coefficients de proportionnalité étant indépendants des forces. Dans un alliage métallique substitutionnel A-B isotherme, soumis à un champ électrique uniforme $\vec{E}$, les phénomènes irréversibles observés sont des flux de matière ($\vec{J}_A$, $\vec{J}_B$), un flux de lacunes ($\vec{J}_l$) et un flux d'électrons ($\vec{J}_e$).

Dans le repère (R) de la vitesse moyenne, lié à l'interface de soudure ou à des repères inertes, les équations reliant les flux aux forces thermodynamiques s'écrivent :

$$\begin{aligned}\vec{J}_A &= L_{AA} \vec{X}_A + L_{AB} \vec{X}_B + L_{Ae} \vec{X}_e \\ \vec{J}_B &= L_{BA} \vec{X}_A + L_{BB} \vec{X}_B + L_{Be} \vec{X}_e \\ \vec{J}_e &= L_{eA} \vec{X}_A + L_{eB} \vec{X}_B + L_{ee} \vec{X}_e\end{aligned}\tag{A.1}$$

où $L_{ij} = L_{ji}$ (relation de réciprocity d'Onsager)

$$\begin{aligned}\vec{X}_i &= -\frac{1}{T} \vec{\nabla} (\tilde{\mu}_i - \tilde{\mu}_e) \quad (i = A, B) \\ \vec{X}_e &= -\frac{1}{T} \vec{\nabla} \tilde{\mu}_e\end{aligned}\tag{A.2}$$

$\tilde{\mu}_i$ désigne le potentiel dont dérive la force thermodynamique agissant sur l'espèce i :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i |e| \Phi \quad (i = A, B)$$

$$\tilde{\mu}_1 = \mu_1$$

$$\tilde{\mu}_e = E_F - |e| \Phi$$

μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i ,

Φ le potentiel électrique tel que $\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi$, E_F l'énergie de Fermi ($\vec{\nabla} E_F \simeq 0$), z_i la valence de l'ion i .

Par définition, la valence efficace z_{ie}^* de l'espèce i est le flux d'électrons associé à un flux unité de l'espèce i , lorsque les flux $J_{j \neq i}$ et la force X_e sont nuls.

$$z_{ie}^* = \left(\frac{J_e}{J_i} \right)_{\substack{J_{j \neq i} = 0 \\ X_e = 0}} \quad (i = A, B) \quad (A.3)$$

L'indice "e" indique l'origine électronique de cette valence efficace qui sera précisée plus loin.

Du système (A.1) on déduit alors :

$$L_{ie} = z_{ie}^* L_{ij} + z_{je}^* L_{ij} \quad (i, j = A, B) \quad (A.4)$$

De (A.1), (A.2) et (A.4), en supposant que les lacunes sont à l'équilibre thermodynamique, on tire :

$$\begin{aligned} \vec{J}_B = & -\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_B}{\partial \ln n_B} \left[\frac{L_{BB}}{n_B} - \frac{L_{BA}}{n_A} \right] \vec{\nabla} n_B \\ & + \frac{L_{BB}}{T} \left[(z_B - z_{Be}^*) + \frac{L_{AB}}{L_{BB}} (z_A - z_{Ae}^*) \right] |e| \vec{E} \end{aligned}$$

Dans le cas d'un alliage dilué $A-B^*$ où B^* est un radiotraceur de concentration $n_{B^*} \ll n_A$, on obtient :

$$\vec{J}_{B^*} = -D_{B^*}^A \vec{\nabla} n_{B^*} + \frac{n_{B^*}}{kT} D_{B^*}^A \left[(z_B - z_{Be}^*) + \frac{L_{AB}^*}{L_{B^*B^*}^*} (z_A - z_{Ae}^*) \right] |e| \vec{E} \quad (A.5)$$

$D_{B^*}^A = k L_{B^*B^*}/n_{B^*}$ est alors le coefficient de diffusion corrélé du traceur B^* dans la matrice A.

Cette expression fait intervenir d'une part, l'effet de diffusion irréversible habituel, d'autre part un flux d'entraînement du soluté, dû au champ $\vec{E}$.

II. - VALENCE EFFICACE APPARENTE.

La vitesse d'entraînement du soluté, donnée par l'expression (A.5), peut s'écrire :

$$\langle \vec{v}_{B^*} \rangle = \frac{D_{B^*}^A}{kT} Z_B^{**} |e| \vec{E} \quad (A.6)$$

où Z_B^{**} est appelée *valence efficace apparente*.

En comparant à l'expression (A.5), on déduit la forme de la valence efficace apparente :

$$Z_B^{**} = (z_B - z_{Be}^*) + \frac{L_{AB}^*}{L_{B^*B^*}^*} (z_A - z_{Ae}^*) \quad (A.7)$$

Dans cette expression, $Z_i^* = z_i - z_{ie}^*$ ($i = A, B$), valence efficace calculée dans les théories microscopiques, traduit l'effet direct du champ électrique et du courant électrique sur le flux d'atomes A ou B.

$Z_i^* |e| \vec{E}$ est alors la force moyenne agissant sur l'espèce i au cours du saut de diffusion.

Le second terme de l'expression (A.7) traduit l'effet du couplage entre les flux de A et de B sur le transport du constituant B. Quand L_{AB}^* tend vers zéro, le couplage devient nul et le transport de B dépend uniquement de la force agissant sur B. Par contre, lorsque L_{AB}^* est non nul, le fait que les atomes de A subissent une force entraîne un flux de B, même si la force directe agissant sur B est nulle. Ce terme, appelé "effet de vent de lacunes", est dû à une dissymétrisation des sauts de l'impureté, provoquée par le fait que les atomes de solvant sont soumis à une force non nulle.

Dans le cas de l'autodiffusion ($B = A^*$) :

$$\langle \vec{v}_{A^*} \rangle = \frac{D_{A^*}^A}{kT} Z_A^{**} |e| \vec{E}$$

avec

$$z_A^{**} = (z_A - z_{Ae}^*) \left[1 + \frac{L_{AA}^*}{L_{A^*A^*}^*} \right] = z_A^* / f_A \quad (\text{A.8})$$

où f_A est le facteur de corrélation pour l'autodiffusion. La vitesse d'entraînement s'écrit alors :

$$\langle \vec{v}_{A^*} \rangle = \frac{D_A}{kT} z_A^* |e| \vec{E} \quad (\text{A.9})$$

où $D_A = D_{A^*}^A / f_A$ est le coefficient de diffusion non corrélé.

Dans le cas de l'autodiffusion, le terme de vent de lacunes compense donc exactement l'effet de corrélation.

Ce résultat est d'ailleurs évident *a priori* : dans le cas de l'autodiffusion, le transport est dû aux lacunes dont les sauts ne sont pas corrélés.

III. - FORCE ELECTROSTATIQUE DIRECTE.

Il a été établi dans le paragraphe précédent que la force sur l'ion i en présence d'un champ électrique $\vec{E}$ est donnée par :

$$\vec{F}_i = z_i^* |e| \vec{E} = (z_i - z_{ie}^*) |e| \vec{E} \quad (\text{A.10})$$

avec

$$z_{ie}^* = \left(\frac{J_e}{J_i} \right)_{\substack{J_{j \neq i} = 0 \\ X_e = 0}} \quad (\text{A.11})$$

Dans cette expression, le terme $z_i |e| \vec{E}$ est la force électrostatique directe sur l'ion nu de valence z_i plongé dans le champ électrique $\vec{E}$. Le second terme, plus complexe, contient les contributions d'origine électronique. Le flux électronique $\vec{J}_e$ induit par le flux ionique $\vec{J}_i$ comporte d'une part le flux associé à l'écrantage de l'ion i en mouvement tel que son champ coulombien demeure totalement écranté à grande distance et d'autre part le flux associé à la modification de l'occupation des états électroniques au voisinage du niveau de Fermi résultant de la diffusion des électrons sur le potentiel selfconsistant de l'ion écranté en mouvement.

Le courant électronique associé au mouvement de l'écran doit compenser exactement le courant ionique $z_i \vec{J}_i |e|$ pour que l'écrantage demeure parfait. Le flux électronique correspondant est alors $z_i \vec{J}_i$ et nous obtenons :

$$z_{ie}^* = z_i + z_i^* \quad (\text{A.12})$$

où z_i^* est le terme de friction relié à la résistivité spécifique du défaut.

Reportant (A.12) dans (A.10), la force sur l'espèce i :

$$\vec{F}_i = - z_i^* |e| \vec{E} \quad (\text{A.13})$$

se réduit à la force de friction.

IV. - CHOIX DU REFERENTIEL DE MESURE.

Dans les paragraphes précédents, les équations phénoménologiques étaient écrites dans un référentiel (R) lié à la vitesse atomique moyenne :

$$\begin{aligned} \vec{J}_{A^*} &= - D_{A^*}^A \vec{\nabla} n_{A^*} + \frac{n_{A^*} D_A}{kT} z_A^* |e| \vec{E} \\ \vec{J}_{B^*} &= - D_{B^*}^A \vec{\nabla} n_{B^*} + \frac{n_{B^*} D_{B^*}^A}{kT} \left[z_B^* + \frac{L_{AB^*}}{L_{B^*B^*}} z_A^* \right] |e| \vec{E} \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Dans le référentiel (R_0) lié au laboratoire, ces équations deviennent (Doan, 1970) :

$$\begin{aligned} \vec{J}_{A^*}^0 &= - D_{A^*}^A \vec{\nabla} n_{A^*} \\ \vec{J}_{B^*}^0 &= - D_{B^*}^A \vec{\nabla} n_{B^*} + \frac{n_{B^*} D_{B^*}^A}{kT} \left[z_B^{**} - \frac{D_A}{D_{B^*}^A} z_A^* \right] |e| \vec{E} \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Il en résulte que dans (R_0) la valence efficace apparente de A^* est nulle alors que la valence efficace apparente de B^* est égale à

$$z_B^{**} = (D_A / D_{B^*}^A) z_A^*$$

L'expression de la valence efficace apparente de B^* est plus simple dans (R) et on aura donc intérêt à effectuer les mesures de déplacements

relativement à l'interface de soudure, lié au référentiel (R) de la vitesse atomique moyenne. Par contre Z_A^* peut être indifféremment déterminée dans (R) en mesurant le déplacement du traceur A^* relatif à l'interface de soudure, ou dans (R_0) en mesurant le mouvement de marques superficielles liées à la vitesse atomique moyenne relativement au laboratoire (fig. 1).

oooooooo

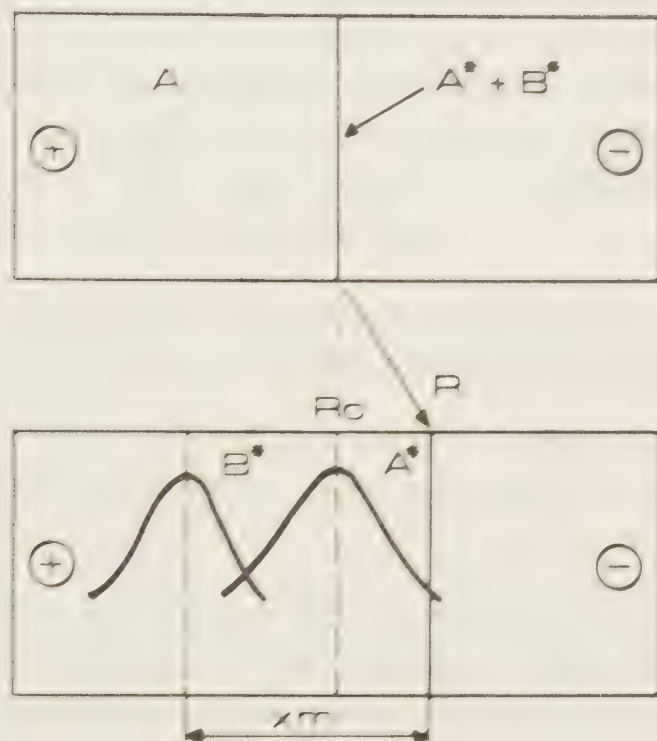


Fig. 1. – Différents référentiels de mesure.

B. - THEORIES MICROSCOPIQUES DE L'ELECTROMIGRATION.

I. - INTRODUCTION.

L'étude phénoménologique nous a permis de donner une définition thermodynamique de la valence efficace. D'après (A.3) son évaluation nécessite en principe le calcul des flux électronique et ionique $\vec{J}_e$ et $\vec{J}_i$ à partir des premiers principes. Nous éviterons ce problème en général complexe en notant que la vitesse d'entraînement du soluté (A.6) est donnée par la relation de Nernst - Einstein et qu'elle est proportionnelle à la valence efficace Z_B^* du soluté lorsque l'on annule le couplage entre flux.

L'étude du saut de diffusion sous champ électrique permet alors de mettre en évidence les différentes contributions à la valence efficace.

Nous devons en procédant ainsi justifier le résultat obtenu précédemment pour la force électrostatique directe et évaluer la contribution de la force de friction.

Dans la première partie de ce chapitre (II), nous examinons brièvement les modèles d'Huntington - Fiks, Bosvieux - Friedel, Sorbello et Landauer - Woo pour la force électrostatique directe et la force de friction.

Le paragraphe (III) est consacré au calcul de ces forces partant de l'analyse du saut de diffusion sous champ électrique (III.1).

Partant de la définition thermodynamique (A.3) de la valence efficace, nous revenons sur le problème de la force électrostatique directe en utilisant un modèle simple dû à Flynn (1972) (III.2).

Nous abordons ensuite l'étude de la force de friction (III.3). Un traitement quantique du modèle de transfert de quantité de mouvement nous permet de montrer l'équivalence entre l'approche de Bosvieux et Friedel (III.3.a) et celle de Huntington et Fiks (III.3.b). Après avoir critiqué le modèle de Landauer et Woo (III.3.c), nous utilisons la notion de champ de résistivité résiduelle pour obtenir simplement l'expression générale de la force de friction sur un défaut.

La méthode de la réponse linéaire (III.3.d) est ensuite utilisée pour établir une formule de Kubo pour la force de friction. L'application au cas d'un

interstitiel isolé, placé dans un gaz d'électrons et de phonons en interaction, montre la validité de l'expression usuelle pour la force de friction indépendamment de la force de la perturbation.

II. - MODELES PRECEDENTS.*

II.1. Modèle de Fiks - Huntington (Fiks, 1959 ; Huntington, 1961).

a) - Force électrostatique directe.

Dans F.H. la force électrostatique directe est donnée par l'expression suivante :

$$\vec{F}_d = \bar{z}_B |e| \vec{E} \quad (B.1)$$

où $\bar{z}_B$ est la charge moyenne de l'ion au cours du saut de diffusion considérée comme un paramètre.

Par la suite, F.H. identifient $\bar{z}_B$ à la valence de l'ion z_B . Huntington (1969) tente de justifier ce choix en étudiant par une méthode de travaux virtuels la contribution de l'écran. En fait dans le processus utilisé, lorsque l'on effectue un bilan correct de la charge électronique passant dans une position intermédiaire entre la position initiale et la position finale de l'impureté, on constate qu'elle est égale à la charge $-z_B |e|$.

b) - Force de friction.

Dans un calcul semi-classique, F.H. effectuent un bilan de la quantité de mouvement cédée par le gaz d'électrons, supposés libres, à l'impureté. Nous développons ici l'argument de Fiks.

Le nombre de collisions électron - impureté par unité de temps est égal au produit de la densité électronique n_e par la vitesse moyenne du gaz d'électrons v_e et la section efficace de résistivité de l'impureté σ_i .

Dans chaque collision, un électron cède en moyenne à l'impureté l'impulsion fournie par le champ électrique $\vec{E}$ pendant le temps de relaxation τ_e soit :

$$-|e| \vec{E} \tau_e$$

* Par la suite les différents modèles seront souvent désignés par les initiales des noms de leurs auteurs.

La force de friction est alors donnée par :

$$\vec{F}_f = -|e| n_e \lambda_e \sigma_i \vec{E} \quad (\text{B.2})$$

où le libre parcours moyen des électrons

$$\lambda_e = v_e \tau_e$$

Si N_i est le nombre d'impuretés et N le nombre d'atomes de la matrice par unité de volume :

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \lambda_e \sigma_i N_i$$

et $n_e = z_A N$

où $\Delta \rho$ est la résistivité due aux N_i impuretés,
 ρ la résistivité de la matrice et z_A la valence de la matrice.

Nous obtenons :

$$\vec{F}_f = - z_A \frac{N}{N_i} \frac{\Delta \rho}{\rho} |e| \vec{E} = - z_A \frac{\rho_i}{\rho} |e| \vec{E} \quad (\text{B.3})$$

en posant : $\Delta \rho = \frac{N_i}{N} \rho_i$

où ρ_i est la résistivité spécifique de l'impureté.

Pour obtenir la valeur moyenne de $\vec{F}_f$, on doit remplacer dans (B.3) ρ_i par sa valeur moyenne $\bar{\rho}_i$ sur le demi-saut de diffusion.

Lorsque l'on tient compte de l'influence du réseau, dans l'approximation du temps de relaxation et en négligeant les processus Umklapp, la force de friction devient (Huntington et Ho, 1963) :

$$\vec{F}_f = - z_A \frac{\rho_i}{\rho} \frac{m^*}{|m^*|} |e| \vec{E}$$

où m^* est la masse effective des électrons de conduction.

Dans le cas d'une conduction à plusieurs bandes, on peut évaluer la force sur l'impureté dans un modèle quasi-classique de transfert de quasi-impulsion (Fiks, 1964).

En négligeant les couplages entre équations de Boltzmann relatives à chaque bande (Riedinger et Gautier, 1970), la force sur l'impureté est la somme des forces contribuées par chacune des bandes (Turban et col., 1973) :

$$\vec{F}_f = - \frac{1}{|e|} \sum_k \left(\frac{m_k^*}{\tau_k^i} \right)_{E_F} \vec{j}_k \quad (B.4)$$

où :

- . m_k^* est la masse effective au niveau de Fermi pour la bande k,
- . τ_k^i est le temps de relaxation introduit par l'impureté pour la bande k qui contient la contribution des transitions inter-bandes :

$$\frac{1}{\tau_k^i} = \sum_l \frac{1}{\tau_{kl}^i}$$

- . $\vec{j}_k$ est la densité de courant dans la bande k.

II.2. Modèle de Bosvieux et Friedel (1962).

a) - Force électrostatique directe.

B.F. étudient d'abord le cas du métal pur. Les électrons de conduction sont traités dans l'approximation des électrons libres et la masse des ions est supposée infinie.

La force directe sur la particule i (qui peut être un ion ou un électron) est donnée par :

$$\vec{F}_d = - \langle \Psi | \vec{\nabla}_i (V + \delta V) | \Psi \rangle \quad (B.5)$$

où Ψ est la fonction d'onde du système perturbé par le terme δV dû au champ électrique $\vec{E}$ et V le potentiel d'interaction entre les différentes particules.

Au premier ordre en perturbation, B.F. montrent que la force directe sur la particule i est la force due au champ électrique appliqué $\vec{E}$ sans effet d'écran.

Introduisant ensuite une impureté dans le cristal, B.F. montrent que la force sur l'impureté calculée à l'aide de (B.5) ne comporte aucune modification due à sa charge propre.

Ce résultat est interprété en remarquant que l'écran électronique du défaut est polarisé directement par le champ électrique de telle sorte que la force sur une impureté de substitution de valence z_B due au champ électrique $\vec{E}$ et à la polarisation directe est égale à la force directe sur un ion de la matrice de valence z_A :

$$\vec{F}_d = z_A |e| \vec{E} \quad (B.6)$$

Dans le cas d'un interstitiel, la force directe est nulle.

La démonstration donnée par B.F. appelle les remarques suivantes. Lors de l'introduction de l'impureté dans le cristal, il y a non seulement perturbation des fonctions d'onde électroniques par la modification de V , mais également une variation du terme de perturbation δV due au champ dans (B.5).

δV contient les interactions ion - champ. Pour une impureté substitutionnelle de valence z_B dans une matrice de valence z_A , δV devient

$$\delta V + (z_B - z_A) |e| \vec{E} \cdot \vec{R}$$

où $\vec{R}$ repère la position de l'impureté et pour un interstitiel

$$\delta V + z_B |e| \vec{E} \cdot \vec{R}$$

Cette modification de δV produite par l'impureté doit conduire à un changement de la force directe sur l'ion d'impureté du fait de sa charge propre :

$$\vec{F}_{I_d} = z_B |e| \vec{E} \quad (B.7)$$

Nous verrons plus loin que la polarisation directe de l'écran ne peut en général compenser cet effet puisqu'elle est nulle au premier ordre en potentiel d'impureté.

b) - Force de friction.

Délaissant l'approche balistique utilisée par H.F., B.F. abordent l'étude de la force de friction en remarquant que l'établissement d'un courant

dans l'échantillon s'accompagne d'une modification de l'occupation des états de conduction. Dans l'approximation des électrons libres et du temps de relaxation, la sphère de Fermi subit une translation d'ensemble de Σ_0 en Σ donnée par :

$$\vec{a} = - \frac{|e| \vec{E} \tau}{\pi}$$

où τ est le temps de relaxation de la matrice.

Il en résulte une polarisation indirecte de l'écran électronique du défaut et la force de friction est la résultante des interactions coulombiennes entre l'écran polarisé et la charge perturbatrice.

Le calcul de la polarisation d'écran est effectué dans l'approximation de Hartree self-consistante au premier ordre en perturbation.

La densité de charge d'écran $n_I(\vec{r})$ comprend :

- le terme symétrique $n_I^0(\vec{r})$ qui subsiste en l'absence de courant et ne contribue pas à la force ;
- la partie antisymétrique $n_I^1(\vec{r})$, linéaire en $\vec{E}$, qui contient :
 - . la contribution des états déplacés perturbés par le potentiel selfconsistant $V^0(\vec{r})$ de l'impureté sans champ ;
 - . la contribution des états contenus dans Σ_0 et perturbés par la modification $V^1(\vec{r})$ du potentiel selfconsistant, reliée à $n_I^1(\vec{r})$ par l'équation de Poisson.

La force sur l'ion ainsi obtenue est identique à l'expression (B.3) donnée par F.H.

II.3. Modèle de Sorbello (1973).

a) - Force électrostatique directe.

En accord avec Huntington (1969), Sorbello adopte pour la force électrostatique directe l'expression suivante :

$$\vec{F}_d = z_B |e| \vec{E} \quad (B.7)$$

où z_B est la valence de l'ion B.

Il n'envisage pas comme Huntington le problème du mouvement de l'écran dans le champ électrique $\vec{E}$ mais critique la position de B.F. relative à la polarisation directe de l'écran en s'appuyant sur l'argument suivant.

Kohn et Luttinger (1957) ont montré que pour un alliage métallique, au premier ordre en potentiel d'impureté, les éléments non diagonaux de la matrice densité du système, dans une base d'ondes planes, ne font pas intervenir explicitement le champ électrique. Celui-ci n'apparaît que par l'intermédiaire de la partie diagonale f_k de l'écart à la matrice densité d'équilibre, reliée à $\vec{E}$ par l'équation de Boltzmann. Or la densité de charge d'écran en $\vec{r}$ est donnée par l'élément diagonal en $\vec{r}$ de la matrice densité :

$$\delta n(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \rho_T | \vec{r} \rangle - n_0$$

Dans la base des ondes planes :

$$\langle \vec{r} | \rho_T | \vec{r} \rangle = \Omega^{-1} \sum_{\vec{k}\vec{k}'} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}} (\rho_T)_{\vec{k}\vec{k}'}$$

et $\delta n(\vec{r})$ fait intervenir la partie non diagonale en k de la matrice densité et correspond au terme de polarisation indirecte.

Nous avons étudié ce problème indépendamment de Sorbello ; nous verrons qu'en fait le champ apparaît indirectement dans l'élément non diagonal de la matrice densité non seulement par f_k mais également par un terme contenant V^1 , modification du potentiel d'impureté linéaire en champ. Les conclusions relatives à l'absence de polarisation directe n'en seront cependant pas modifiées.

b) - Force de friction.

Comme B.F., Sorbello calcule la force sur l'ion nu en utilisant l'expression suivante :

$$\vec{F}^f = - \int n(\vec{r}) \frac{\partial V_0}{\partial \vec{R}} d_3 r \quad (B.8)$$

où $n(\vec{r})$ est la densité électronique sous champ électrique et V_0 le potentiel nu de l'impureté située en $\vec{R}$. Cette expression suppose une généralisation du théorème de Feynman - Hellman (Slater, 1963) au cas d'un système parcouru par un courant. Pour évaluer $n(\vec{r})$, Sorbello utilise la méthode du pseudo-potentiel

(Harrisson, 1966) qui permet de justifier un calcul au premier ordre en perturbation et de tenir compte numériquement de l'environnement du défaut.

II.4. Modèle de Landauer et Woo (1974).

Dans un travail récent, L.W. analysent la modification du champ électrique nécessaire pour maintenir une densité de courant constante lors de l'introduction d'impuretés dans un métal. Ils supposent que ce "champ de résistivité résiduelle" est relié à la formation de dipôles sur les impuretés. En effectuant la moyenne spatiale du champ électrique dû à ces dipôles et en l'égalant au champ de résistivité résiduelle, ils concluent que la distribution de charge constituant les dipôles est, comme la résistivité résiduelle, du second ordre en potentiel d'impureté. Ils calculent ensuite, dans un modèle semi-classique, le champ local sur l'impureté et concluent que les termes de polarisation d'écran du second ordre en potentiel d'impureté donnent une contribution à la force de friction du même ordre de grandeur que les termes du premier ordre calculés dans le modèle de B.F.

Nous verrons plus loin que cette analyse est inexacte mais que, correctement interprétée, la notion de champ de résistivité résiduelle permet d'obtenir une expression générale de la force de friction sur un défaut.

III. - PRESENT MODELE.

III.1. Analyse du saut de diffusion sous champ électrique et origine des forces contribuant à la valence efficace.

Soit un alliage dilué, à une dimension, de paramètre cristallin a , parcouru par un courant constant dirigé dans le sens des $x > 0$. Pour une impureté interstitielle, dans la théorie des vitesses absolues de réaction, la fréquence de saut s'écrit (Adda et Philibert, 1966) :

$$f_{\pm} = \nu e^{-G_{m\pm}/kT} \quad (B.9)$$

où ν est la fréquence d'attaque de la barrière de potentiel et $G_{m\pm}$ est l'enthalpie libre de migration du défaut sous champ électrique. La modification de l'enthalpie libre de migration :

$$\pm \Delta G_m = G_{m\pm} - G_m^0 \quad (B.10)$$

qui dissymétrise les fréquences de saut est due à l'action des forces extérieures sur le défaut au cours de la montée de la barrière de potentiel. Si $\overline{F}$ est la force efficace sur le défaut, nous obtenons :

$$\Delta G_m = - \frac{\overline{F}a}{2} \quad (B.11)$$

et au premier ordre en champ extérieur :

$$f^{\pm} = f_0 \exp \pm \frac{\overline{F}a}{2kT} \simeq f_0 \left[1 \pm \frac{\overline{F}a}{2kT} \right] \quad (B.12)$$

De cette expression, on déduit aisément la vitesse moyenne du soluté, donnée par la relation de Nernst - Einstein :

$$\overline{v} = \frac{D \overline{F}}{kT} \quad (B.13)$$

où $D = f_0 a^2$ est le coefficient de diffusion du soluté.

Bosvieux - Friedel et Sorbello calculent la force sur l'ion nu due au champ électrique total, superposition du champ extérieur $\vec{E}$ et de la correction locale $\vec{E}_{loc}$ issue de la polarisation directe et indirecte de l'écran. En fait, au cours du saut de diffusion, l'ion est en permanence écranté par le gaz d'électrons qui répond à son mouvement dans un temps caractéristique de l'ordre de l'inverse de la fréquence de plasma, très inférieur au temps de saut. La modification de la barrière de potentiel due à l'action du champ extérieur $\vec{E}$ sur l'ion nu est compensée exactement par la variation d'énergie d'interaction du gaz d'électrons avec le champ $\vec{E}$ et d'après la définition de $\overline{F}$ (B.11), la force électrostatique directe est nulle.*

La force de friction provient du transfert de quantité de mouvement du gaz d'électrons à l'impureté. Elle peut être définie comme la force sur l'ion nu résultant des interactions électrostatiques avec la polarisation d'écran.

Comme c'est en fait l'ion écranté qui se déplace au cours du saut, nous préférons identifier la force de friction à l'opposée de la force sur le gaz d'électrons due au potentiel selfconsistant de l'impureté.

* Nous verrons plus loin que la force de friction peut s'écrire :

$$\int d_3 r n^1(\vec{r}) \vec{\nabla} V_{ion}(\vec{r}-\vec{R})$$

où $n^1(\vec{r})$, polarisation totale de l'écran, contient la polarisation directe.

Cette définition présente l'avantage de pouvoir être utilisée dans des situations où la valence de l'impureté est une notion ambiguë (impureté à niveau lié virtuel par exemple, Turban (1974)).

III.2. Force électrostatique directe.

Utilisant la définition thermodynamique de la valence efficace (A.3,7) :

$$z_i^* = z_i - z_{ie}^*$$

avec

$$z_{ie}^* = \left(\frac{J_e}{J_i} \right)_{\substack{J_{j \neq i} = 0 \\ X_e = 0}}$$

nous reprenons dans un modèle simple l'étude de la force électrostatique directe.

Soit un échantillon métallique, de densité électronique $n = N z_A$, contenant une concentration faible N_i d'impuretés interstitielles. Supposons que ces interstitiels se déplacent relativement au réseau avec une vitesse constante $\vec{v}_i$ très faible par rapport à la vitesse v_F des électrons au niveau de Fermi.

Le flux d'interstitiels est alors :

$$\vec{J}_i = N_i \vec{v}_i \quad (B.15)$$

ce qui correspond au courant de charge :

$$\vec{j}_i = N_i \vec{v}_i z_i |e| \quad (B.16)$$

Nozières et Pines (1966) ont montré que la réponse du gaz d'électrons à une telle perturbation se manifeste par l'apparition d'une distribution de courant dipolaire (dipolar backflow), autour de chaque impureté, qui assure la reconstruction permanente de l'écran. La densité de courant résultante $\vec{j}_1^{(e)}$ est égale et opposée au courant ionique excitateur :

$$\vec{j}_1^{(e)} = - N_i \vec{v}_i z_i |e| \quad (B.17)$$

Tous les états électroniques jusqu'au niveau de Fermi contribuent à ce courant lié à la perturbation des fonctions d'onde et le temps de réponse à la perturbation est de l'ordre de $(\omega_p)^{-1}$, l'inverse de la fréquence de plasma.

D'autre part la fonction de distribution des états électroniques voisins du niveau de Fermi est perturbée. Sous l'influence du mouvement des interstitiels écrantés, les électrons d'énergie voisine de E_F subissent un effet d'entraînement (Flynn, 1972).

Si τ_0 est le temps de relaxation introduit par la matrice et τ_i le temps de relaxation correspondant aux impuretés, l'équation de relaxation pour la vitesse moyenne du gaz d'électrons $\vec{v}$ est la suivante :

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{\vec{v}}{\tau_0} + \frac{\vec{v}_i - \vec{v}}{\tau_i} = -\frac{\vec{v}}{\tau} + \frac{\vec{v}_i}{\tau_i} \quad (\text{B.18})$$

avec

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_i}$$

La vitesse moyenne atteinte à l'équilibre par le gaz d'électrons est obtenue en annulant $\frac{d\vec{v}}{dt}$ dans (B.18) :

$$\vec{v} = \vec{v}_i \frac{\tau}{\tau_i} \quad (\text{B.19})$$

La densité de courant résultante est alors :

$$\vec{j}_2(e) = -n|e|\vec{v} = -n|e|\vec{v}_i \frac{\tau}{\tau_i} \quad (\text{B.20})$$

Ce sont les états situés au voisinage immédiat de E_F qui contribuent à ce courant et le temps de réponse est de l'ordre de τ .

De (B.17) et (B.20) nous déduisons le flux électronique $\vec{J}_e$:

$$\vec{J}_e = (N_i z_i + n \frac{\tau}{\tau_i}) \vec{v}_i \quad (\text{B.21})$$

et d'après (B.14) et (B.15) nous obtenons :

$$z_i^* = -\frac{n}{N_i} \frac{\tau}{\tau_i} = -z_A \frac{N}{N_i} \frac{\Delta p}{p} \quad (\text{B.22})$$

où $\Delta\rho$ est l'excès de résistivité introduit par les impuretés et ρ la résistivité de l'alliage.

La valence efficace ne fait donc intervenir que le terme de friction. Comme nous l'avions indiqué précédemment, le courant d'écran compense exactement le courant ionique et la force électrostatique directe est nulle.

III.3. Force de friction.

a) - Expression de la force de friction et relation avec le modèle de B.F.

α) - Expression de la force de friction.

Soit $\mathcal{H}$ le hamiltonien du gaz d'électrons sous champ dans l'approximation de Born - Oppenheimer :

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i\alpha} V_{ion}(\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha) + |e| \sum_i \vec{E} \cdot \vec{r}_i + H_{el.phonon}$$

Il lui correspond le hamiltonien à un électron obtenu dans l'approximation de Hartree self-consistante et dans le modèle du jellium :

$$H_T = \frac{p_i^2}{2m} + H_I(\vec{r}_i - \vec{R}) + \sum_\alpha H_L(\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha) + |e| \cdot \vec{E} \cdot \vec{r}_i + H_{el.phonon} \quad (B.23)$$

où H_I , potentiel selfconsistant de l'impureté, se décompose en un terme indépendant du champ H_I^0 et un terme linéaire en champ H_I^1 correspondant à la polarisation d'écran. H_L est le potentiel selfconsistant introduit par une lacune.

La force sur un électron introduite par l'impureté écrantée s'écrit alors :

$$\vec{F}_j = \left. \frac{d\vec{p}_j}{dt} \right|_I = \frac{1}{i} [\vec{p}_j, H_I(\vec{r}_j - \vec{R})]$$

la force totale sur le gaz d'électrons est obtenue en sommant sur les électrons :

$$\vec{F} = \sum_j \vec{F}_j = -i [\sum_j \vec{p}_j, \sum_k H_I(\vec{r}_k - \vec{R})]$$

car

$$[\vec{p}_j, H_I(\vec{r}_k - \vec{R})] = \delta_{jk} [\vec{p}_j, H_I(\vec{r}_j - \vec{R})]$$

$$\vec{F} = -i[\vec{P}, \mathcal{H}_I(\vec{R})]$$

où $\vec{P} = \sum_j \vec{p}_j$ est l'impulsion totale du gaz d'électrons

et $\mathcal{H}_I(\vec{R}) = \sum_k H_I(\vec{r}_k - \vec{R})$.

La force de friction, définie comme l'opposée de la force sur le gaz d'électrons introduite par l'impureté, est donc donnée par :

$$\vec{F}^f = i[\vec{P}, \mathcal{H}_I(\vec{R})] \quad (\text{B.24})$$

et sa valeur moyenne est obtenue en utilisant la matrice densité ρ_T du système sous champ électrique :

$$\vec{F}^f = i \text{Tr} \rho_T [\vec{P}, \mathcal{H}_I] \quad (\text{B.25})$$

où $\text{Tr} \rho_T = 1$.

β) - Relation entre transfert de quantité de mouvement et polarisation d'écran.

Dans le cas d'une impureté substitutionnelle et dans l'approximation de Born, le hamiltonien monoélectronique s'écrit :

$$H_T = H + H^1 \quad (\text{B.26})$$

avec

$$H = \frac{p_i^2}{2m} + V_I^0(\vec{r}_i - \vec{R}) + V_{L_1}^0(\vec{r}_i - \vec{R}_1) + V_{L_2}^0(\vec{r}_i - \vec{R}_2) + H_{\text{el.phonon}}$$

$$H_1 = V_I^1(\vec{r}_i - \vec{R}) + V_{L_1}^1(\vec{r}_i - \vec{R}_1) + V_{L_2}^1(\vec{r}_i - \vec{R}_2) + |e| \vec{E} \cdot \vec{r}_i \quad (\text{B.27})$$

où V^0 et V^1 sont respectivement les parties indépendantes du champ et linéaires en champ des potentiels selfconsistants des lacunes et de l'impureté. Les termes V^1 décrivent les interactions entre les électrons et le champ local résultant des polarisations d'écrans. $H_{\text{el.ph}}$ est le terme d'interaction électron - phonon.

Dans ce modèle le défaut substitutionnel est la superposition d'une lacune L_1 et de l'impureté de valence z_B . En position stable ($\vec{R} = \vec{R}_1$) la charge perturbatrice est $z_B - z_A$ et dans l'approximation de Born, l'écran du défaut est la superposition de l'écran de L_1 de charge perturbatrice $-z_A$ et de l'écran de l'impureté de charge perturbatrice z_B .

Au cours du saut de diffusion, l'impureté passe de la position $\vec{R} = \vec{R}_1$ à la position $\vec{R} = \vec{R}_2$ et les deux lacunes L_1 et L_2 restent fixes.

En position de col ($\vec{R} = (\vec{R}_1 + \vec{R}_2)/2$) la charge perturbatrice z_B , analogue à un interstitiel, est superposée aux lacunes de charge $-z_A$ situées en $\vec{R}_1$ et $\vec{R}_2$ (fig. 2).

D'après (B.25) la force de friction est donnée par :

$$\begin{aligned}\vec{F}^f &= i \sum_{jk} \text{Tr} \, \rho_T [\vec{p}_j, V_I^0(\vec{r}_k - \vec{R}) + V_I^1(\vec{r}_k - \vec{R})] \\ &= i \sum_j \text{Tr} \, \rho_T [\vec{p}_j, V_I^0(\vec{r}_j - \vec{R}) + V_I^1(\vec{r}_j - \vec{R})]\end{aligned}$$

ce qui en représentation $\vec{r}$ devient (Annexe A)

$$\vec{F}^f = \int d\vec{r} \, n(\vec{r}) \vec{\nabla}_r [V_I^0(\vec{r} - \vec{R}) + V_I^1(\vec{r} - \vec{R})] \quad (\text{B.28})$$

où $n(\vec{r})$ est la densité électronique en $\vec{r}$ sous champ électrique avec :

$$\begin{aligned}n(\vec{r}) &= N^0(\vec{r}) + N^1(\vec{r}) \\ N^0(\vec{r}) &= n^0 + n_{L_1}^0(\vec{r} - \vec{R}_1) + n_{L_2}^0(\vec{r} - \vec{R}_2) + n_I^0(\vec{r} - \vec{R}) \\ N^1(\vec{r}) &= n_{L_1}^1(\vec{r} - \vec{R}_1) + n_{L_2}^1(\vec{r} - \vec{R}_2) + n_I^1(\vec{r} - \vec{R}) \\ V_I^0(\vec{r} - \vec{R}) &= V_{\text{ion}}(\vec{r} - \vec{R}) + V_e^0(\vec{r} - \vec{R})\end{aligned}$$

où l'indice supérieur "0" repère les quantités en l'absence de champ et l'indice "1" les polarisations sous champ électrique.

- les indices inférieurs L_1, L_2, I désignent comme dans (B.27) les deux lacunes et l'impureté.

- n_0 est la densité électronique non perturbée, V_{ion} le potentiel nu de l'impureté de valence z_B et V_e^0 le potentiel de l'écran en l'absence de champ.

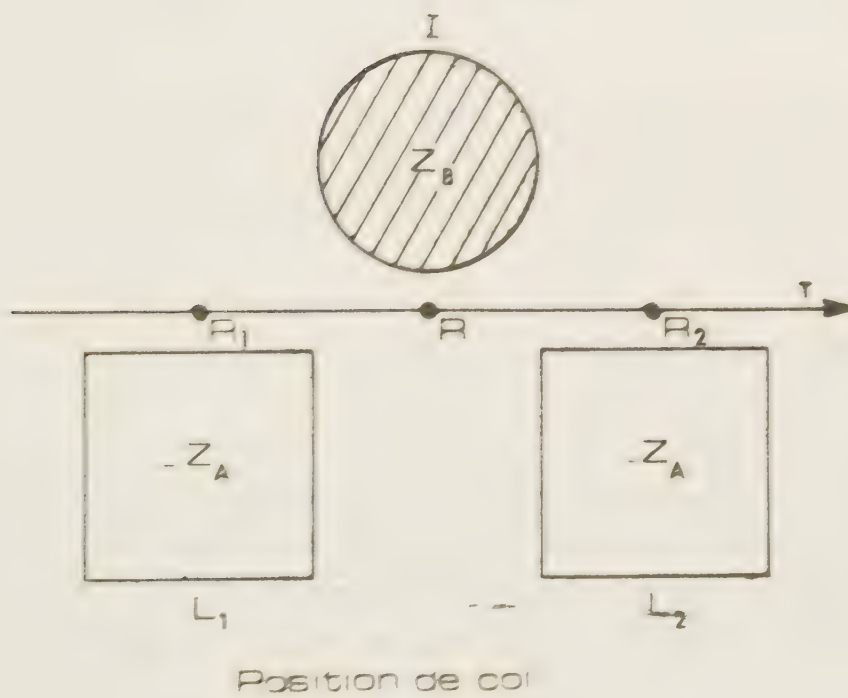
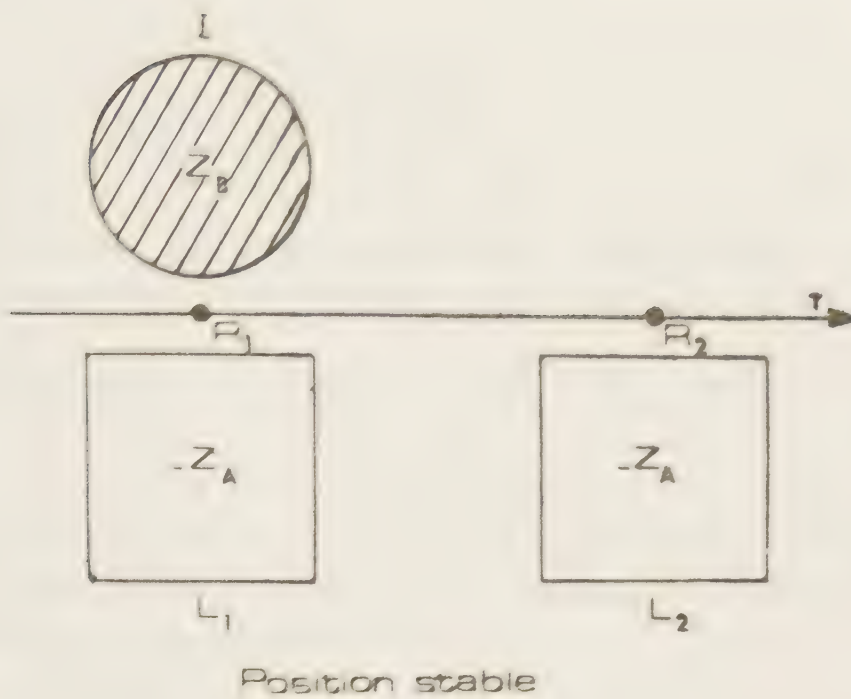


Fig. 2. — Modèle utilisé pour une impureté substitutionnelle.

Au premier ordre en champ électrique (B.28) devient :

$$\vec{F}^f = \int d\mathbf{r} [N^0(\vec{r}) \vec{\nabla} V_I^1(\vec{r}-\vec{R}) + N^1(\vec{r}) \vec{\nabla} V_e^0(\vec{r}-\vec{R}) + N^1(\vec{r}) \vec{\nabla} V_{ion}(\vec{r}-\vec{R})]$$

Utilisant les propriétés de symétrie des potentiels et des charges d'écran, on montre aisément (Annexe B) que cette expression se réduit à

$$\vec{F}^f = \int d\mathbf{r} [n_I^1(\vec{r}-\vec{R}) + n_{L_1}^1(\vec{r}-\vec{R}_1) + n_{L_2}^1(\vec{r}-\vec{R}_2)] \vec{\nabla} V_{ion}(\vec{r}-\vec{R}) \quad (B.29)$$

La force de friction est donc égale à la force électrostatique sur l'ion nu de valence z_B due à la polarisation du défaut*. Ce résultat montre l'équivalence entre le modèle de transfert de quantité de mouvement et le modèle de polarisation de Bosvieux et Friedel.

L'expression (B.29) peut être généralisée aux cas de l'autodiffusion et de la diffusion interstitielle. Pour un interstitiel, l'utilisation de l'approximation de Born n'est plus nécessaire puisque le problème de la superposition lacune - impureté ne se pose plus.

Remarquons enfin que pour un substitutionnel en position stable, la force de friction donnée par (B.29) diffère de celle obtenue par B.F. pour lesquels la polarisation du défaut agit sur la charge perturbatrice $z_B - z_A$ au lieu de z_B .

b) - Méthode de la réponse linéaire pour une perturbation faible.

Dans les modèles de F.H. et B.F., la force de friction est calculée en introduisant le champ électrique par l'intermédiaire de la fonction de distribution déduite de l'équation de Boltzmann linéarisée. Une méthode plus rigoureuse consiste à utiliser la matrice densité ρ_T du système perturbé calculée au premier ordre en champ, la valeur moyenne d'une observable A est alors donnée par :

$$\overline{A} = \text{Tr } \rho_T A$$

En utilisant cette méthode de la réponse linéaire, Kohn et Luttinger (1957, 1958) ont étudié les limites d'utilisation de l'équation de Boltzmann.

* La polarisation du défaut contient les polarisations directes et indirectes.

Elle est valable pour une faible concentration de centres fortement diffuseurs ou pour une concentration quelconque de centres faiblement diffuseurs. Nous nous limitons dans ce paragraphe à l'étude du centre faiblement diffuseur isolé. L'utilisation de la matrice densité nous permet d'étudier la polarisation d'écran de l'impureté en présence d'un champ et d'un courant électrique et de montrer la validité de l'expression "semi-classique" de la force de friction utilisée par Huntington (1961).

α) - Matrice densité (cf. Kohn et Luttinger, 1957).

Soit un système constitué par une impureté isolée, considérée comme une faible perturbation, baignant dans un gaz d'électrons libres soumis à un champ extérieur amené lentement à sa valeur finale $\vec{E}$. Nous introduisons également une perturbation H' à un électron, du même ordre de grandeur que la perturbation due à l'impureté, simulant l'interaction électron - phonon ou électron - impureté dans le cas d'un alliage.

Le hamiltonien total à un électron s'écrit dans l'approximation de Hartree self-consistante :

$$H_T = H + H_1 \quad (B.30)$$

où H regroupe les termes indépendants du champ :

$$H = H_0 + H_I + H' \quad (B.31)$$

où

$$H_0 = \frac{p^2}{2m}$$

$H_I = V^0(\vec{r})$ est le potentiel selfconsistant de l'impureté en l'absence de champ électrique.

H_1 contient les termes linéaires en champ :

$$H_1 = V^1 + H_F^1 \quad (B.32)$$

où $V^1(\vec{r})$ est la partie linéaire en champ du potentiel selfconsistant de l'impureté et équivaut à superposer au champ extérieur $\vec{E}$ un champ local de polarisation.

$H_F^1 = +|e|\vec{E} \cdot \vec{r}$ est la perturbation due au champ extérieur $\vec{E}$.

Pour $t = -\infty$ la matrice densité à un électron du système en équilibre avec un thermostat à la température T est la fonction de distribution de Fermi - Dirac pour le hamiltonien H :

$$\rho = (e^{-\beta(H - \mu)} + 1)^{-1}$$

On applique adiabatiquement le champ électrique $\vec{E}$ jusqu'au temps $t = 0$:

$$\vec{E}(t) = \vec{E} e^{st} \quad (s \rightarrow 0^+)$$

Le terme de polarisation V^1 évolue alors suivant :

$$V^1(t) = V^1 e^{st}$$

et la matrice densité du système perturbé $\rho_T(t)$ obéit à l'équation de Liouville :

$$i \frac{d\rho_T}{dt} = [H_T(t), \rho_T]$$

Au premier ordre en champ :

$$\rho_T = \rho + \rho_F \quad (B.33)$$

avec

$$\rho_F = \int e^{st} \quad \rho_F(-\infty) = 0$$

ρ_F évolue suivant l'équation linéarisée :

$$i \frac{d\rho_F}{dt} = [H_1(t), \rho] + [H, \rho_F]$$

soit

$$\begin{aligned} i s \int e^{st} &= [(H_F^1 + V^1) e^{st}, \rho] + [H, \int e^{st}] \\ i s \int &= [H_F^1 + V^1, \rho] + [H, \int] \end{aligned} \quad (B.34)$$

Posons :

$$C = [\rho, H_F^1] \quad D = [\rho, V^1]$$

$$\omega_{kk'} = \epsilon_k - \epsilon_{k'}$$

où $\epsilon_k = \frac{k^2}{2m}$ est la valeur propre de H^0 correspondant à l'onde plane

$$\Psi_k = e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} / \sqrt{\Omega}.$$

D'après (B.34) les éléments non diagonaux de f , dans la base des ondes planes, obéissent à l'équation suivante :

$$\begin{aligned} (\omega_{kk'} - is) f_{kk'} &= C_{kk'} + D_{kk'} + (f_k - f_{k'}) (H'_{kk'} + V_{kk'}^0) \\ &+ f_{kk'} (H'_{k'k'} - H'_{kk}) + f_{kk'} (V_{k'k'}^0 - V_{kk}^0) \\ &+ \sum_{k'' \neq k, k'} (f_{kk''} H'_{k''k'} - H'_{kk''} f_{k''k'}) \\ &+ \sum_{k'' \neq k, k'} (f_{kk''} V_{k''k'}^0 - V_{kk''}^0 f_{k''k'}) \end{aligned}$$

où $f_k = f_{kk}$. D'autre part $V_{k'k'}^0 = V_{kk}^0$, $H'_{k'k'} = H'_{kk}$ et l'expression précédente se réduit à :

$$\begin{aligned} (\omega_{kk'} - is) f_{kk'} &= C_{kk'} + D_{kk'} + (f_k - f_{k'}) (H'_{kk'} + V_{kk'}^0) \\ &+ \sum_{k'' \neq k, k'} (f_{kk''} H'_{k''k'} - H'_{kk''} f_{k''k'}) \\ &+ \sum_{k'' \neq k, k'} (f_{kk''} V_{k''k'}^0 - V_{kk''}^0 f_{k''k'}) \end{aligned} \quad (B.35)$$

D'où l'équation d'évolution pour la partie diagonale :

$$\begin{aligned} -is f_k &= C_k + D_k + \sum_{k' \neq k} (f_{kk'} H'_{k'k} - H'_{kk'} f_{k'k}) \\ &+ \sum_{k' \neq k} (f_{kk'} V_{k'k}^0 - V_{kk'}^0 f_{k'k}) \end{aligned} \quad (B.36)$$

Soit λ un paramètre sans dimension mesurant la force des perturbations V^0 et H' ; nous allons chercher une solution de (B.35) en série de puissance de λ en nous limitant ici à l'ordre le plus bas.

Les commutateurs C et D s'écrivent :

$$C_{kk'} = C_{kk'}^0 + C_{kk'}^1 + \dots$$

$$D_{kk'} = D_{kk'}^0 + D_{kk'}^1 + \dots$$

où $C_{kk'}^n$ et $D_{kk'}^n$ sont des termes d'ordre λ^n .

Nous obtenons alors (Kohn et Luttinger, 1957) :

$$C_{kk'}^0 = -i|e|\vec{E} \frac{\partial \rho_k^0}{\partial \vec{k}} \delta_{kk'} \quad (B.37)$$

où $\rho^0 = \rho(H_0)$

Le premier terme non nul pour un élément matriciel diagonal est d'ordre zéro en λ alors qu'il est d'ordre un pour un élément non diagonal :

D'autre part :

$$D_{kk'}^0 = [\rho^0, v^1]_{kk'} = (\rho_k^0 - \rho_{k'}^0) v_{kk'}^1 \quad (B.38)$$

Nous verrons plus loin que $v_{kk'}^1$ est d'ordre λ^{-1} . Le premier terme du développement de l'élément non diagonal est alors d'ordre λ^{-1} alors que l'élément diagonal commence à l'ordre zéro en λ .

Nous montrons dans l'annexe (C) que f_k est d'ordre λ^{-2} .

En examinant (B.35), on constate que les 2ème et 3ème termes du second membre dominant et que la premier terme du développement de $f_{kk'}$ est d'ordre λ^{-1} .

A cet ordre :

$$f_{kk'} = \frac{f_k - f_{k'}}{\omega_{kk'} - is} (H'_{kk'} + v_{kk'}^0) + \frac{\rho_k^0 - \rho_{k'}^0}{\omega_{kk'} - is} v_{kk'}^1 \quad (B.39)$$

La partie diagonale f_k ne sera pas utilisée explicitement par la suite ; on montre dans l'annexe (C) qu'elle est solution de l'équation de Boltzmann correspondant au problème étudié.

β) - Etude de la polarisation d'écran : absence de polarisation directe.

La densité de charge en $\vec{r}$ est donnée par l'élément diagonal en $\vec{r}$ de la matrice densité :

$$n(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \rho_T | \vec{r} \rangle$$

Introduisant le projecteur $P = \sum_k |\vec{k}\rangle \langle \vec{k}|$ sur la base des états propres de H_0 , nous obtenons :

$$n(\vec{r}) = \sum_{kk'} \langle \vec{r} | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | \rho_T | \vec{k}' \rangle \langle \vec{k}' | \vec{r} \rangle$$

soit en explicitant :

$$n(\vec{r}) = \Omega^{-1} \sum_{kk'} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}} (\rho_T)_{\vec{k}\vec{k}'}$$

avec

$$(\rho_T)_{\vec{k}\vec{k}'} = \rho_{\vec{k}\vec{k}'} + f_{\vec{k}\vec{k}'}$$

La polarisation d'écran est obtenue en ne conservant que le terme dépendant du champ par $f_{\vec{k}\vec{k}'}$ et d'après (B.39) :

$$n^1(\vec{r}) = \Omega^{-1} \sum_{kk'} \frac{e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}}}{\omega_{\vec{k}\vec{k}'} - i\epsilon} [V_{\vec{k}\vec{k}'}^0 f_{\vec{k}} + V_{\vec{k}\vec{k}'}^1 \rho_{\vec{k}}^0] + \text{c.c.} \quad (\text{B.40})$$

Nous avons omis dans cette expression les termes d'interférence qui font intervenir H' .

Le résultat obtenu appelle plusieurs remarques.

- Il confirme bien que V^1 , relié à n^1 par l'équation de Poisson, est d'ordre λ^{-1} . C'est exactement la polarisation indirecte calculée par B.F. dans l'approximation de Born ; le premier terme entre crochets donne la contribution des électrons déplacés diffusant sur V^0 alors que le second correspond aux électrons non déplacés diffusant sur la modification V^1 du potentiel d'impureté.

Ce calcul montre d'autre part qu'au premier ordre en perturbation il n'existe pas de polarisation directe de l'écran au sens de Bosvieux et Friedel.

8) - Etude de la force de friction : justification du calcul de Huntington dans le cas d'un interstitiel.

Afin d'alléger l'écriture, nous étudions le cas d'une impureté interstitielle. D'après la définition (B.25) de la force de friction, le hamiltonien du système étant donné par (B.30.31.32), nous obtenons* :

$$\vec{F}^f = i \text{Tr } \rho_T [p, v^0 + v^1]$$

où ρ_T est la matrice densité définie précédemment soit, en explicitant la trace dans la base des ondes planes :

$$\begin{aligned} \vec{F}^f &= \sum_{kk'} (\rho_T)_{kk'} [-i(\vec{k}-\vec{k}') (v_{k',k}^0 + v_{k',k}^1)] \\ &= \vec{F}^0 + \vec{F}^1 \end{aligned}$$

avec

$$\vec{F}^0 = -i \sum_{kk'} f_{kk'} v_{k',k}^0 (\vec{k}-\vec{k}')$$

$$\vec{F}^1 = -i \sum_{kk'} \rho_{kk'} v_{k',k}^1 (\vec{k}-\vec{k}').$$

Utilisant (B.39) $\vec{F}^0$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \vec{F}^0 &= -i \sum_{kk'} \frac{f_k - f_{k'}}{\omega_{kk'} - is} |v_{kk'}^0|^2 (\vec{k}-\vec{k}') - i \sum_{kk'} \frac{\rho_k^0 - \rho_{k'}^0}{\omega_{kk'} - is} v_{k',k}^0 v_{kk'}^1 (\vec{k}-\vec{k}') \\ &\quad (s \rightarrow 0^+) \end{aligned}$$

où l'on a négligé les termes d'interférence en $v_{k',k}^0$.

Dans la limite $s \rightarrow 0^+$:

$$\frac{1}{\omega_{kk'} - is} = \mathcal{P}\left(\frac{1}{\omega_{kk'}}\right) + i\pi\delta(\omega_{kk'})$$

et l'expression précédente devient :

$$\vec{F}^0 = 2\pi \sum_{kk'} (f_k - f_{k'}) \vec{k} |v_{kk'}^0|^2 \delta(\omega_{kk'}) - 2i \sum_{kk'} \frac{\rho_k^0 - \rho_{k'}^0}{\omega_{kk'}} \vec{k} v_{k',k}^0 v_{kk'}^1 \quad (\text{B.41})$$

* ρ_T étant ici normée à N , nous n'introduisons pas la sommation sur les électrons dans l'expression de la force de friction.

où la notation partie principale a été ignorée car $\lim_{\omega_{kk'} \rightarrow 0} \frac{\rho_k^0 - \rho_{k'}^0}{\omega_{kk'}} = \frac{\partial \rho_k^0}{\partial \epsilon_k}$.

$\vec{F}^1$ contient l'élément matriciel $\rho_{kk'}$, que l'on doit développer en puissances de λ . Une méthode simple consiste à identifier les termes du même ordre en λ dans l'identité suivante :

$$[\rho^{(H)}, H] = 0$$

On obtient ainsi :

$$\begin{aligned} \rho_{kk'} &= \rho_k^0 \delta_{kk'} + \rho_{kk'}^1 + \dots \\ \rho_{kk'}^1 &= \frac{\rho_k^0 - \rho_{k'}^0}{\omega_{kk'}} (V_{kk'}^0 + H_{kk'}^1) \end{aligned} \quad (B.42)$$

Le terme d'ordre zéro qui est diagonal donne une contribution nulle. Introduisant le terme du premier ordre et négligeant les interférences en $V_{kk'}^1 H_{kk'}^1$ nous obtenons :

$$\vec{F}^1 = -i \sum_{kk'} \frac{\rho_k^0 - \rho_{k'}^0}{\omega_{kk'}} V_{kk'}^0 V_{k'k}^1 (\vec{k} - \vec{k}')$$

soit encore :

$$\vec{F}^1 = 2i \sum_{kk'} \frac{\rho_k^0 - \rho_{k'}^0}{\omega_{kk'}} \vec{k} V_{k'k}^0 V_{kk'}^1 \quad (B.43)$$

Regroupant (B.41) et (B.43) nous constatons que $\vec{F}^1$ compense exactement le second terme de $\vec{F}^0$. Nous retrouvons l'expression utilisée par Huntington (1961), en effet :

$$\vec{F}^f = \sum_{kk'} (f_k - f_{k'}) w_{kk'}^{(0)} \vec{k}$$

où $w_{kk'}^{(0)}$ est la probabilité de transition dans l'approximation de Born :

$$w_{kk'}^{(0)} = 2\pi |V_{kk'}^0|^2 \delta(\omega_{kk'})$$

et en utilisant la réversibilité microscopique :

$$w_{kk'}^{(0)} = w_{k'k}^{(0)}$$

La force de friction peut encore s'écrire :

$$\vec{F} = \sum_{kk'} (\vec{k} - \vec{k}') f_k w_{kk'}^{(0)} \quad (B.44)$$

La polarisation d'écran n'intervient pas au premier ordre en perturbation dans l'expression de la force de friction car f_k est indépendant de V^1 (cf. Annexe C). Cela est vrai également pour la résistivité d'impureté à cet ordre. En utilisant les propriétés de symétrie de V^0 et V^1 , on montre aisément que $V_{kk'}^0$ est réel alors que $V_{kk'}^1$ est imaginaire pur ; la section efficace dans l'approximation de Born est proportionnelle à :

$$|V_{kk'}^0 + V_{kk'}^1|^2 = |V_{kk'}^0|^2 + |V_{kk'}^1|^2$$

et le terme en V^1 du second ordre en champ est donc négligeable.

c) - Champ de résistivité résiduelle (Turban et Gerl, 1974).

α) - Critique du modèle de Landauer et Woo (1974).

Soit une matrice métallique pure de valence z_A , de résistivité ρ_0 , avec N atomes et $n = N z_A$ électrons de conduction par unité de volume. Lorsqu'elle est parcourue par une densité de courant $\vec{J}$, le champ électrique extérieur appliqué $\vec{E}_{ext}^0$ est donné par :

$$\vec{E}_{ext}^0 = \rho_0 \vec{J} \quad (III.36)$$

Introduisons N_i interstitiels par unité de volume, la résistivité résiduelle des impuretés est $\Delta\rho$ et pour conserver un courant constant, il est nécessaire d'augmenter le champ électrique appliqué qui devient :

$$\vec{E}_{ext}^1 = (\rho_0 + \Delta\rho) \vec{J} = \vec{E}_{ext}^0 + \Delta \vec{E}_{ext}^0 \quad (B.45)$$

avec

$$\Delta \vec{E}_{ext}^0 = \frac{\Delta\rho}{\rho_0} \vec{E}_{ext}^0 \quad (B.46)$$

Cette augmentation du champ électrique appliqué $\Delta \vec{E}_{ext}^0$ est appelée "champ de résistivité résiduelle" par Landauer et Woo. $\vec{E}_{ext}^1$ peut être considéré comme un champ uniforme mais un électron est soumis au champ selfconsistant

non uniforme résultant de la superposition de $\vec{E}_{\text{ext}}^1$ et du "champ interne" selfconsistant dû aux potentiels perturbateurs coulombiens des impuretés et à leur écrantage.

La densité de courant $\vec{J}$ étant inchangée lors de l'introduction des impuretés, l'action du "champ interne" sur le gaz d'électrons doit compenser exactement l'action du champ de résistivité résiduelle.

Landauer et Woo affirment que le champ de résistivité résiduelle est la moyenne spatiale du champ électrique dû aux dipôles qui se constituent sur les impuretés. Nous montrerons plus loin que la valeur moyenne d'un tel champ est nulle lorsque les impuretés sont distribuées au hasard.

Plutôt que la moyenne spatiale du champ dû aux dipôles, il nous faut calculer la valeur moyenne de la force sur le gaz d'électrons de conduction due aux impuretés introduites.

Si $\vec{F}_I$ est cette force moyenne par unité de volume, on peut définir un champ électrique uniforme équivalent $\vec{E}_{\text{pol}}$ tel que :

$$\vec{F}_I = -n|e|\vec{E}_{\text{pol}} \quad (\text{B.47})$$

Dans le modèle du jellium $\vec{F}_I$ est donnée au premier ordre en perturbation par l'expression suivante :

$$\vec{F}_I = \sum_j \left\langle \frac{d\vec{p}_j}{dt} \right\rangle_I = \sum_{\alpha} \sum_j \langle -i[\vec{p}_j, V_I(\vec{r}_j - \vec{R}_{\alpha})] \rangle \quad (\text{B.48})$$

où $V_I(\vec{r}_j - \vec{R}_{\alpha})$ est le potentiel selfconsistant sous champ dans l'approximation de Born de l'interstitiel situé en $\vec{R}_{\alpha}$ et $\vec{p}_j$ la quantité de mouvement de l'électron j .

Passant en représentation $\vec{r}$, un calcul analogue à celui du paragraphe (III.3.a.β) conduit, avec les mêmes notations à l'expression suivante :

$$\begin{aligned} \vec{F}_I = & N_i \int d_3r n_I^1(\vec{r}) (-\vec{\nabla} V_{\text{ion}}) + N_i \int d_3r n_I^0(\vec{r}) (-\vec{\nabla} V_I^1) \\ & + N_i \int d_3r n_I^1(\vec{r}) (-\vec{\nabla} V_e^0) + n^0 \sum_{\alpha} \int d_3r (-\vec{\nabla} V_I^1) \end{aligned} \quad (\text{B.49})$$

Dans cette expression le second terme compense le troisième et le dernier peut s'écrire :

$$\vec{I} = \sum_{\alpha} \frac{n^0}{\Omega} \iiint_{\Omega} dx \, dy \, dz \left[- \frac{\partial V_I^1}{\partial x} \vec{i} - \frac{\partial V_I^1}{\partial y} \vec{j} - \frac{\partial V_I^1}{\partial z} \vec{k} \right]$$

où Ω est un volume macroscopique de l'alliage. La première composante nous donne :

$$\begin{aligned} I_x &= \frac{n^0}{\Omega} \sum_{\alpha} \iint dy \, dz \int_{x_1}^{x_2} dx \left(- \frac{\partial V_I^1}{\partial x} \right) \\ &= \frac{n^0}{\Omega} \left[\sum_{\alpha} \int dS_1 V_I^1(x_1, y, z) - \sum_{\alpha} \int dS_2 V_I^1(x_2, y, z) \right] \end{aligned}$$

S_1 et S_2 étant les surfaces correspondant à x_1 et x_2 . Lorsque l'on effectue la moyenne sur la distribution au hasard des impuretés, les deux intégrales de surface sont égales et I_x est nul. Il en va de même pour les autres composantes et $\vec{I}$ est nul.

Il ne reste donc dans (B.49) que le premier terme qui est l'opposé de la force sur les N_i impuretés calculée dans le modèle de Bosvieux et Friedel :

$$\vec{F}_I = - N_i \vec{F}^f$$

avec

$$\vec{F}^f = - z_A \frac{\rho_i}{\rho_0 + \Delta \rho} |e| \vec{E}_{\text{ext}}^1 = - z_A \frac{\rho_i}{\rho_0} |e| \vec{E}_{\text{ext}}^0 \quad (\text{B.50})$$

et d'après (B.47) et (B.50) nous obtenons :

$$\vec{E}_{\text{pol}} = - \frac{\Delta \rho}{\rho_0} \vec{E}_{\text{ext}}^0 \quad (\text{B.51})$$

avec

$$\rho_i = \frac{N}{N_i} \Delta \rho$$

$\vec{E}_{\text{pol}}$ est donc bien égal et opposé au champ de résistivité résiduel donné par (B.46).

La force de friction calculée dans le modèle de Bosvieux et Friedel est en accord avec la valeur du champ de résistivité résiduelle. La correction du second ordre introduite par Landauer et Woo repose sur une analyse incorrecte.

β) - Expression générale de la force de friction sur un défaut.

L'action du champ de résistivité résiduelle $\vec{\Delta E}_{\text{ext}}^0$ est nécessairement compensée par la force moyenne due aux défauts quels qu'ils soient.

Si $\Delta \rho$ est la résistivité résiduelle des défauts de concentration N_i , nous avons :

$$-\vec{F}_I = -n|e|\vec{\Delta E}_{\text{ext}}^0 = -n|e|\frac{\Delta \rho}{\rho_0}\vec{E}_{\text{ext}}^0 \quad (\text{B.52})$$

où $\vec{F}_I$ est la force moyenne sur le gaz d'électrons due aux N_i défauts.

Pour une concentration suffisamment faible on peut alors écrire la force de friction sur un défaut :

$$\vec{F}^f = -\vec{F}_I/N_I = -z_A \frac{N}{N_i} \frac{\Delta \rho}{\rho_0 + \Delta \rho} |e|\vec{E}_{\text{ext}}^1 \quad (\text{B.53})$$

Pour un défaut complexe, la force sur l'ensemble du défaut donnée par (B.53) n'est pas reliée directement à la force de friction sur l'impureté qui intervient en électromigration ; en particulier pour une impureté substitutionnelle la superposition impureté - lacune et la présence de la lacune proche voisine complique l'analyse. Par contre dans le cas d'un alliage dilué d'interstitiels, la force de friction, quelle que soit la force de la perturbation, est donnée par (B.53) où $\frac{N}{N_i} \Delta \rho$ est la résistivité spécifique de l'interstitiel.

d) - Méthode de la réponse linéaire dans le cas général.

α) - Présentation de la méthode.

Le développement en puissances de λ utilisé au paragraphe (III.3.a.γ) devient rapidement inextricable lorsque l'on tient compte des termes d'ordre supérieur. En introduisant dans le hamiltonien du système l'interaction électron - phonon et le terme de perturbation dû au champ électrique, il est possible, partant de l'équation de Liouville quantique, de déterminer formellement l'expression exacte de la correction à la matrice densité au premier ordre en champ (Annexe D).

La moyenne de la force de friction peut alors s'écrire à l'aide d'une formule de Kubo exacte au premier ordre en champ et utilisable à température non nulle. L'évaluation de cette expression peut s'effectuer en utilisant les méthodes de la théorie quantique des champs (Luttinger et Ward, 1960).

L'intérêt de la méthode réside dans le fait qu'on peut en principe l'utiliser pour traiter les problèmes les plus variés. Nous l'appliquerons ici, à titre d'exemple, au cas simple d'une perturbation forte dans un gaz d'électrons libres et de phonons en interaction.

(β) - Expression de la force de friction.

Le système est décrit dans l'approximation de Hartree par le hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H} = H_0 + H_I + H_{el.ph} + H_{el.champ} \quad (B.54)$$

où H_0 est le hamiltonien du gaz d'électrons libres, H_I est la perturbation introduite par l'impureté, H_I se décompose en $H_I^0 + H_I^1$ où H_I^1 est la modification selfconsistante due au champ du potentiel d'impureté H_I^0 . $H_{el.ph}$ est le terme d'interaction électron - phonon et $H_{el.champ}$ le terme d'interaction électron - champ.

⊕ Interaction électron - champ.

Pour déterminer la matrice densité du système sous champ, il est nécessaire d'appliquer adiabatiquement la perturbation entre $t = -\infty$ et $t = 0$. Le champ s'écrit alors pour $t \leq 0$:

$$\vec{E}(t) = \vec{E} e^{\alpha t} \quad (\alpha \rightarrow 0^+)$$

Il est commode d'introduire le potentiel vecteur $\vec{A}(t)$ (Langer, 1960) :

$$\vec{E}(t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}(t)}{\partial t} \quad (B.55)$$

On choisit alors une jauge telle que :

$$\vec{A}(t) = -\frac{c}{\alpha} e^{\alpha t} \vec{E} \quad (B.56)$$

En présence de ce potentiel vecteur, la partie cinétique du hamiltonien s'écrit :

$$H_{\text{cin}} = \sum_i \frac{1}{2m} \left(\vec{p}_i - e \frac{\vec{A}(t)}{c} \right)^2$$

$$= H_0 - \frac{e}{mC} \vec{A}(t) \cdot \vec{P} + \frac{e^2}{2mC^2} A^2(t)$$

Au premier ordre en champ, l'interaction électron - champ est donnée par :

$$H_{\text{el.champ}} = H_t^1 = - \frac{e}{mC} \vec{A}(t) \cdot \vec{P} \quad (\text{B.57})$$

où $\vec{P}$, impulsion du gaz d'électrons, s'écrit en seconde quantification dans la base des états propres d'une particule libre* :

$$\vec{P} = \sum_k \vec{k} c_k^+ c_k$$

d'où :

$$H_t^1 = \frac{e}{m\alpha} e^{\alpha t} \sum_{k'} (\vec{E} \cdot \vec{k}') c_{k'}^+ c_{k'} \quad (\text{B.58})$$

L'application adiabatique du champ est accompagnée par la constitution adiabatique de la polarisation d'écran de l'impureté qui dépend donc du temps par l'intermédiaire du champ électrique ; au premier ordre en champ :

$$H_{It}^1 = H_I^1 e^{\alpha t} \quad (\text{B.59})$$

Ce terme correspond à une correction locale du champ électrique extérieur $\vec{E}$. Le hamiltonien du système devient :

$$\mathcal{H}(t) = H + H^1(t)$$

avec

$$H = H_0 + H_I^0 + H_{\text{el.ph}} \quad (\text{B.60})$$

$$H^1(t) = H_t^1 + H_{It}^1$$

* Toutes les quantités sont définies pour une direction de spin, on introduira un facteur 2 dans l'expression finale de la force

⊕⊕ Formule de Kubo.

Soit $\rho_T = \rho + \Delta\rho(o)$ la matrice densité du système perturbé. ρ correspond au hamiltonien H défini par (B.60) et $\Delta\rho(o)$ est la perturbation introduite par $H^1(t)$ au temps $t = 0$ (Annexe D). D'après (B.25) la force de friction est donnée par :

$$\vec{F}^f = i \operatorname{Tr} \{ (\rho + \Delta\rho(o)) [\vec{P}, H_I^0 + H_I^1] \}$$

séparant dans $\Delta\rho(o)$ la contribution du champ extérieur $\Delta\rho^1(o)$ et $\Delta\rho^2(o)$ due à la polarisation d'écran, au premier ordre en champ :

$$\vec{F}^f = i \operatorname{Tr} \{ \Delta\rho^1(o) [\vec{P}, H_I^0] \} + i \operatorname{Tr} \{ \Delta\rho^2(o) [\vec{P}, H_I^0] \} + i \operatorname{Tr} \{ \rho_o [\vec{P}, H_I^1] \} \quad (B.61)$$

où $\Delta\rho^1(o)$ et $\Delta\rho^2(o)$ se déduisent de $\Delta\rho(o)$ calculée dans l'annexe D en remplaçant $H^1(t)$ respectivement par H_t^1 et H_{It}^1 .

Il est nécessaire en principe d'évaluer ces trois termes mais nous avons vu au paragraphe (III.3.b.γ) qu'au premier ordre en potentiel d'impureté les deux derniers termes se compensent exactement. Les termes d'ordre supérieur sont examinés dans l'annexe H. Nous nous limiterons donc dans la suite du paragraphe à l'évaluation du premier terme :

$$\vec{F}^f = i \operatorname{Tr} \Delta\rho^1(o) [\vec{P}, H_I^0]$$

$$\Delta\rho^1(o) = \frac{1}{i} \int_{-\infty}^0 e^{iHt} [H_t^1, \rho] e^{-iHt}$$

Utilisant l'invariance cyclique de la trace et sachant que ρ commute avec H , nous obtenons :

$$\vec{F}^f = \int_{-\infty}^0 \operatorname{Tr} \rho [[\vec{P}, H_I^0], H_t^1(t)] dt \quad (B.62)$$

où H_t^1 est écrit en représentation d'Heisenberg :

$$H_t^1(t) = e^{iHt} H_t^1 e^{-iHt}$$

8) - Application : interstitiel isolé dans une matrice normale.

La formule de Kubo pour la force de friction (B.62) peut s'appliquer aux problèmes les plus variés : impureté de transition dans un métal normal, impureté dans un métal liquide ou un alliage, etc ... A titre d'exemple, envisageons le problème d'un interstitiel isolé dans une matrice normale. Nous serons ainsi en mesure de comparer notre résultat à l'expression générale obtenue par la méthode du champ de résistivité résiduelle.

En seconde quantification, dans le modèle de l'électron libre et l'approximation de Hartree :

$$H^0 = \sum_k \epsilon_k c_k^+ c_k \quad \text{avec} \quad \epsilon_k = k^2/2m$$

$$H_I^0 = \sum_{k_1 k_2} V_{k_1 k_2}^0 c_{k_1}^+ c_{k_2}$$

où les c_k^+ (c_k) sont les opérateurs création (destruction) pour des fermions et satisfont aux relations d'anticommutation :

$$[c_k^+, c_{k'}]_+ = \delta_{kk'}, [c_k^+, c_{k'}^+]_+ = [c_k, c_{k'}]_+ = 0$$

⊕ Formule de Kubo.

En introduisant un facteur 2 pour le spin (B.62) s'écrit :

$$\begin{aligned} \vec{F}_f = & \lim_{\alpha \rightarrow 0^+} \frac{2e}{m\alpha} \sum_{kk'} (\vec{E} \cdot \vec{k}') \vec{k} \left\{ V_{k1}^0 \int_{-\infty}^0 e^{\alpha t} \langle [c_k^+ c_1, c_{k'}^+(t) c_{k'}(t)] \rangle dt \right. \\ & \left. - V_{1k}^0 \int_{-\infty}^0 e^{\alpha t} \langle [c_k^+ c_k, c_{k'}^+(t) c_{k'}(t)] \rangle dt \right. \end{aligned}$$

où

$$\langle \text{-----} \rangle = \text{Tr} \rho \text{-----}$$

En regroupant les deux termes entre crochets :

$$\vec{F}_f = \lim_{\alpha \rightarrow 0^+} \frac{4e}{m\alpha} \sum_{kk'} (\vec{E} \cdot \vec{k}') \vec{k} \text{Re} \left\{ V_{k1}^0 \int_{-\infty}^0 e^{\alpha t} \langle [c_k^+ c_1, c_{k'}^+(t) c_{k'}(t)] \rangle dt \right.$$

Quand $\alpha \rightarrow 0^+$, $e^{\alpha t} \rightarrow 1 + \alpha t$; pour obtenir une expression convergente le facteur de $\frac{1}{\alpha}$ doit être nul. Nous le vérifions dans l'annexe E. Il nous reste alors :

$$\vec{F}_f = \frac{4e}{m} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} (\vec{E} \cdot \vec{k}') \vec{k} \operatorname{Re} \left\{ v_{\vec{k}}^0 \int_{-\infty}^0 dt t \langle [c_{\vec{k}}^+ c_{\vec{l}}, c_{\vec{k}'}^+(t) c_{\vec{k}'}(t)] \rangle \right\} \quad (\text{B.63})$$

L'intégrale peut encore s'écrire en introduisant la fonction de Green retardée $G^R(\vec{k}\vec{l}, \vec{k}'\vec{k}'| -t)$ (Zubarev, 1960) :

$$I = \int_{-\infty}^0 dt t \langle [c_{\vec{k}}^+ c_{\vec{l}}, c_{\vec{k}'}^+(t) c_{\vec{k}'}(t)] \rangle = i \int_{-\infty}^{+\infty} dt t G^R(\vec{k}\vec{l}, \vec{k}'\vec{k}'| -t)$$

avec

$$G^R(\vec{k}\vec{l}, \vec{k}'\vec{k}'| -t) = -i \Theta(-t) \langle [c_{\vec{k}}^+ c_{\vec{l}}, c_{\vec{k}'}^+(t) c_{\vec{k}'}(t)] \rangle$$

où

$$\Theta(t) = \begin{cases} 1 & \text{pour } t > 0 \\ 0 & \text{pour } t < 0 \end{cases}$$

Utilisant la transformée de Fourier $G^R(\vec{k}\vec{l}, \vec{k}'\vec{k}'| \omega)$ telle que

$$G^R(\vec{k}\vec{l}, \vec{k}'\vec{k}'| \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} G^R(\vec{k}\vec{l}, \vec{k}'\vec{k}'| -t) e^{-i\omega t - \eta|t|} dt$$

$$G^R(\vec{k}\vec{l}, \vec{k}'\vec{k}'| t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} G^R(\vec{k}\vec{l}, \vec{k}'\vec{k}'| \omega) e^{-i\omega t} d\omega$$

nous obtenons :

$$\begin{aligned} I &= \frac{i}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega G^R(\vec{k}\vec{l}, \vec{k}'\vec{k}'| \omega) \int_{-\infty}^{+\infty} dt t e^{i\omega t} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega G^R(\vec{k}\vec{l}, \vec{k}'\vec{k}'| \omega) \frac{d}{d\omega} \delta(\omega) \end{aligned}$$

une intégration par parties nous donne alors :

$$I = - \frac{d}{d\omega} G^R(\vec{k}\vec{l}, \vec{k}'\vec{k}'| \omega) \Big|_{\omega=0} \quad (\text{B.64})$$

Reportant (B.64) dans (B.63), nous obtenons finalement :

$$\vec{F}^f = - \frac{4e}{m} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', l} (\vec{E} \cdot \vec{k}') \vec{k} \operatorname{Re} \left\{ v_{\vec{k}l}^0 \frac{d}{d\omega} G^R(\vec{k}l, \vec{k}'k'|\omega) \right\} \Big|_{\omega=0} \quad (\text{B.65})$$

⊕⊕ Calcul de $G^R(\vec{k}l, \vec{k}'k'|\omega)$.

Dans la base des états propres de H , $G^R(\omega)$ s'écrit :

$$\begin{aligned} G^R(\omega) &= - \frac{1}{Z} \sum_{m,n} e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} \frac{\langle n | C_k^+ C_l | m \rangle \langle m | C_{k'}^+ C_{k'} | n \rangle}{E_m - E_n - \omega - i\eta} [1 - e^{-\beta(E_m - E_n)}] \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\omega') \frac{1 - e^{-\beta\omega'}}{\omega - \omega' + i\eta} d\omega' \end{aligned}$$

avec

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle$$

$$N|n\rangle = N_n|n\rangle$$

et

$$\rho(\omega') = \frac{1}{Z} \sum_{nm} e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} \langle n | C_k^+ C_l | m \rangle \langle m | C_{k'}^+ C_{k'} | n \rangle \delta(E_n - E_m + \omega')$$

Pour calculer $\rho(\omega')$, remarquons que la fonction :

$$\mathcal{F}(u) = \operatorname{Tr} \left\{ \rho^T C_k^+(u) C_l(u) C_{k'}^+(0) C_{k'}(0) \right\}$$

avec

$$A(u) = e^{uH} A e^{-uH}$$

est périodique en u :

$$\mathcal{F}(u + p\beta) = \mathcal{F}(u) \quad (p \text{ entier})$$

Il suffit donc d'étudier $\mathcal{F}(u)$ dans l'intervalle $0 \leq u \leq \beta$ et $\mathcal{F}(u)$ est entièrement déterminée par ses coefficients de Fourier :

$$\mathcal{F}_p = \int_0^\beta e^{\omega_p u} \mathcal{F}(u) du \quad \text{où} \quad \omega_p = \frac{2\pi i}{\beta} p$$

Or, dans la base des états propres de H , $\mathcal{F}_p$ s'écrit :

$$\mathcal{F}_p = \frac{1}{Z} \sum_{m,n} e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} \langle n | c_k^+ c_l | m \rangle \langle m | c_{k'}^+ c_{k'} | n \rangle \frac{e^{\beta(E_n - E_m)} - 1}{E_n - E_m + \omega_p}$$

La fonction $\rho(\omega')$ que l'on cherche à calculer a une forme très proche de celle des coefficients $\mathcal{F}_p$. Ces coefficients étant définis en des points discrets du plan complexe, nous définissons la fonction $\mathcal{F}(z)$ par le prolongement analytique :

$$\mathcal{F}(z) = \frac{1}{Z} \sum_{n,m} e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} \langle n | c_k^+ c_l | m \rangle \langle m | c_{k'}^+ c_{k'} | n \rangle \frac{e^{\beta(E_n - E_m)} - 1}{E_n - E_m + z}$$

Cette fonction est analytique sur tout le plan complexe à l'exception de l'axe réel sur lequel elle possède une coupure. La discontinuité de $\mathcal{F}(z)$ au point ω de l'axe réel, définie par :

$$\overline{\mathcal{F}}(\omega) = \frac{1}{2\pi i} \lim_{\eta \rightarrow 0} \{ \mathcal{F}(\omega + i\eta) - \mathcal{F}(\omega - i\eta) \}$$

permet d'obtenir $\rho(\omega)$ car :

$$\overline{\mathcal{F}}(\omega) = (1 - e^{-\beta\omega}) \rho(\omega) \quad (\text{B.66})$$

La force de friction peut être déduite de $G^R(\omega)$ avec :

$$G^R(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\overline{\mathcal{F}}(\omega')}{\omega - \omega' + i\eta} d\omega' \quad (\text{B.67})$$

Il suffit donc de déterminer $\mathcal{F}(\omega_p)$ puis d'en faire un prolongement analytique pour obtenir la force de friction. $\mathcal{F}(\omega_p)$ peut être évaluée en utilisant la méthode de diagrammes à $T \neq 0$ de Luttinger et Ward (1960).

Si nous négligeons les corrections de "vertex", le diagramme correspondant à $\mathcal{F}(\omega_p)$ est donné par la figure (3a). Il correspond à la création par le champ électrique appliqué d'une paire électron - trou d'"énergies" $\omega_p + \nu_p$, et ν_p , et de vecteurs d'onde $\vec{k}'$; cette paire se propage dans le milieu en interagissant avec les phonons et l'impureté, et elle s'annihile sur celle-ci en lui cédant l'impulsion $\vec{l} - \vec{k}$. Les doubles lignes sur la figure (3a) correspondent aux propagateurs électroniques renormalisés par les interactions

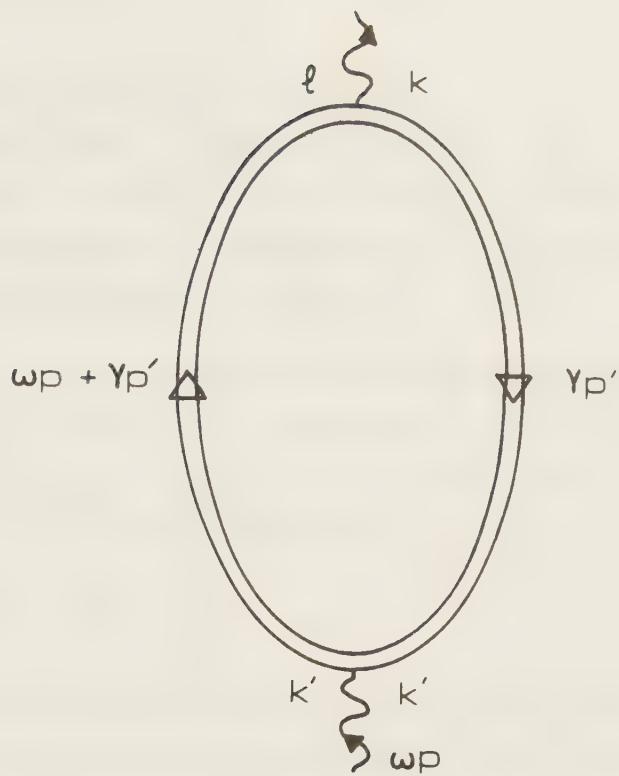


Fig. 3a. — Diagramme correspondant à $\mathcal{F}(\omega_p)$.

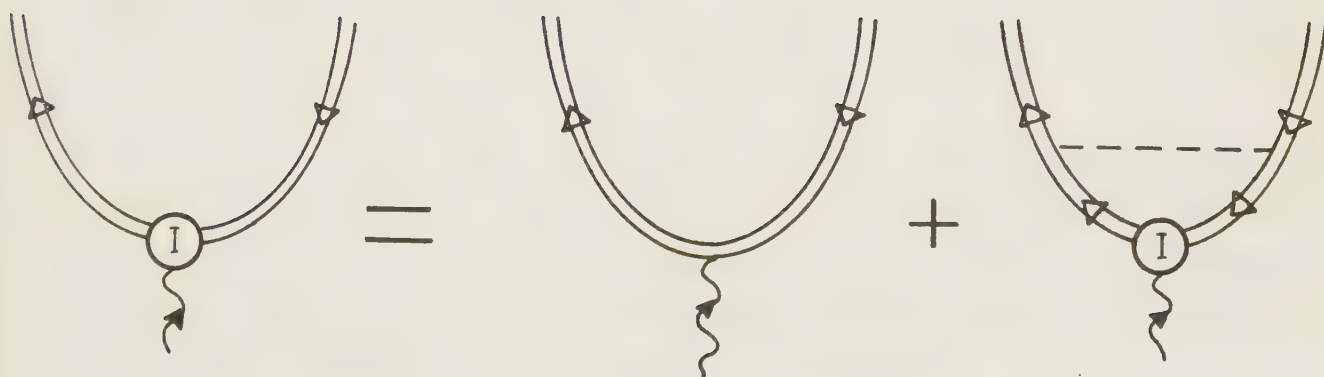


Fig. 3b. — Principale correction de vertex.

électron - impureté et électron - phonon. La correction de vertex la plus importante (Holstein, 1964 ; Baumann et Ranninger, 1962) correspond aux interactions électron - trou par émission et absorption de phonons "en échelle". L'équation de Dyson correspondante est donnée par la figure (3b) où la ligne en pointillés représente un propagateur de phonon.

Le calcul de la conductivité électrique du système électron - phonon revient à l'évaluation d'un diagramme tel que celui de la figure (3a) avec $\vec{k} \equiv \vec{1}$. En négligeant la correction de vertex (fig. 3b) et en l'absence d'impureté Baumann et Ranninger obtiennent :

$$\sigma(0) = \frac{ne^2}{m} \frac{1}{2\Gamma}$$

où Γ est la correction de self-énergie due aux interactions électron - phonon. Ils montrent que la correction de vertex conduit à une série :

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{ne^2}{m} \left(\frac{1}{2\Gamma} + \frac{2\Gamma_1}{(2\Gamma)^2} + \frac{(2\Gamma_1)^2}{(2\Gamma)^3} + \dots \right) = \frac{ne^2}{m} \frac{1}{2\Gamma} \left(1 + \frac{\Gamma_1}{\Gamma} + \left(\frac{\Gamma_1}{\Gamma} \right)^2 + \dots \right) \\ &= \frac{ne^2}{m} \frac{1}{2(\Gamma - \Gamma_1)} \end{aligned}$$

D'autre part le calcul de la conductivité électrique du système électron - phonon en présence d'une impureté isolée décrit dans l'annexe (F) conduit lorsqu'on néglige la correction de vertex à l'expression usuelle pour la résistivité d'impureté (cf. Langer, 1960) en prenant naturellement $\sigma^{(0)}$ pour la conductivité du métal pur.

Le calcul de la force, effectué en évaluant le diagramme de la figure (3a) sera donc correct si l'on remplace dans le résultat final Γ par $\Gamma - \Gamma_1$ ou si l'on compare le résultat obtenu aux résistivités calculées dans la même approximation. Cette approximation revient à négliger les interférences entre la diffusion par l'impureté et la diffusion par les phonons.

*** Evaluation du diagramme (T. Holstein, 1964).

- A chaque double ligne on associe un facteur

$$\frac{1}{\beta} G(\omega_1) \quad \text{où } G \text{ est le propagateur renormalisé.}$$

- On multiplie le résultat par $(-1)^{n+c} \beta^{n+1}$ où n est le nombre d'interactions internes et c le nombre de boucles fermées.

- On somme sur les fréquences de fermions internes

$$\nu_{p'} = \mu + (2p' + 1) \frac{i\pi}{\beta}$$

Dans le cas présent (fig. 3a) $n = 0$ et $c = 1$, on obtient alors :

$$\mathcal{F}(\omega_p) = - \frac{1}{\beta} \sum_{p'} G_{1k'}(\omega_p + \nu_{p'}) G_{k'k}(\nu_{p'}) \quad (B.68)$$

Pour évaluer les fonctions de Green renormalisées, on suppose que les diffusions par les phonons et l'impureté sont indépendantes. Cette approximation est cohérente avec celle utilisée précédemment pour les vertex et revient à négliger les diagrammes tels que celui de la figure (4).

Suivant Holstein, l'interaction électron - phonon est traitée en utilisant le hamiltonien de Fröhlich et nous négligeons les interactions phonon - impureté. La fonction de Green renormalisée par l'interaction électron - phonon est alors diagonale en k et nous avons (Holstein, 1964) :

$$G_k(\nu_1) = \frac{1}{\nu_1 - \epsilon_k - \Sigma_k(\nu_1)} \quad (B.69)$$

avec $\Sigma_k(\omega \pm i0) = M_k(\omega) \mp i\Gamma_k(\omega)$

Dans la limite où $T \gg \Theta_D$ (température de Debye)

$$\Gamma_k(\omega) \simeq kT$$

L'interaction avec l'impureté est traitée en utilisant la matrice T (fig. 5) (Gell-Mann et Goldberger, 1953) :

$$G_{kk'}(\nu_1) = G_k(\nu_1) \delta_{kk'} + G_k(\nu_1) t_{kk'}(\nu_1) G_{k'}(\nu_1) \quad (B.70)$$

**** Prolongement analytique (Holstein, 1964).

Utilisant les propriétés de la fonction de Fermi

$$f^-(\omega) = (e^{\beta(\omega-\mu)} + 1)^{-1}$$

on peut transformer dans (B.68) la somme discrète en une intégrale sur le contour Γ donné par la figure (6).

$$\mathcal{F}(\omega_p) = -\frac{1}{2\pi i} \oint_{\Gamma} f^-(z) G_{1k'}(\omega_p + z) G_{k'k}(z) dz$$

Le contour Γ peut être déformé en Γ_0 , on obtient alors :

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\omega_p) = & -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left[f^-(x) \{ G_{1k'}(x + \omega_p) G_{k'k}(x - i0) \right. \\ & - G_{1k'}(x + \omega_p) G_{k'k}(x + i0) \} + f^-(x - \omega_p) \{ G_{1k'}(x - i0) G_{k'k}(x - \omega_p) \\ & \left. - G_{1k'}(x + i0) G_{k'k}(x - \omega_p) \} \right] \end{aligned}$$

où $f^-(x - \omega_p) = f^-(x)$

d'où la discontinuité à la coupure sur l'axe réel :

$$\overline{\mathcal{F}}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx [f^-(x) - f^-(x + \omega)] \mathcal{L}_{1k'}(x + \omega) \mathcal{L}_{k'k}(x) \quad (\text{B.71})$$

avec

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{1k'}(x + \omega) &= \frac{1}{2\pi i} [G_{1k'}(x + \omega - i0) - G_{1k'}(x + \omega + i0)] \\ &= \frac{1}{\pi} \Im G_{1k'}(x + \omega - i0) \end{aligned}$$

$$\mathcal{L}_{k'k}(x) = \frac{1}{2\pi i} [G_{k'k}(x - i0) - G_{k'k}(x + i0)] = \frac{1}{\pi} \Im G_{k'k}(x - i0)$$

***** Calcul de la force de friction.

Utilisant (B.67, B.71), on obtient :

$$\begin{aligned} A = \sum_l v_{kl}^0 \operatorname{Re} \frac{dG^R(l\omega)}{d\omega} \Big|_{\omega=0} &= - \int_{-\infty}^{+\infty} dx \mathcal{L}_{k'k}(x) \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{f^-(x) - f^-(x + \omega')}{\omega'^2} \\ &\quad \times \sum_l v_{kl}^0 \mathcal{L}_{1k'}(x + \omega') \end{aligned}$$

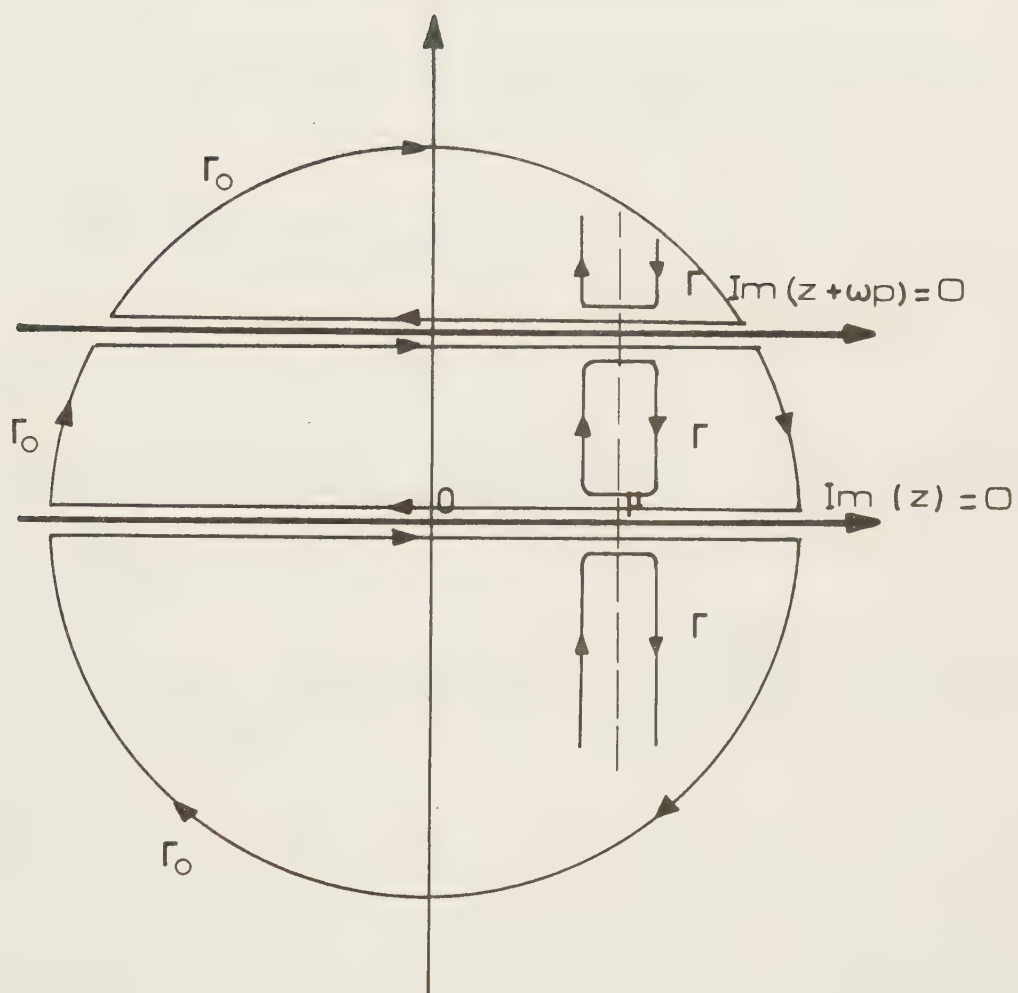


Fig. 6. — Contour d'intégration. (Le contour initial Γ est déformé en Γ_0).

où l'on a utilisé l'identité :

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{x \pm i\eta} = \mathcal{P} \frac{1}{x} \mp i\pi \delta(x)$$

Dans l'intégrale sur ω' , l'intégrand est important lorsque $\omega' \rightarrow 0$; on peut donc écrire :

$$\begin{aligned} B &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{f^-(x) - f^-(x + \omega')}{\omega'^2} \sum_l V_{kl}^0 \mathcal{L}_{lk'}(x + \omega') \\ &\approx - \frac{\partial f^-(x)}{\partial x} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{\omega'} \sum_l V_{kl}^0 \mathcal{L}_{lk'}(x + \omega') \end{aligned}$$

De plus, d'après la définition de la matrice T :

$$C = \sum_l V_{kl}^0 \mathcal{L}_{lk'}(x + \omega') = \frac{1}{\pi} \Im t_{kk'}(x + \omega' - i0) G_{k'}(x + \omega' - i0)$$

soit en explicitant :

$$C = \frac{1}{\pi} \left\{ \frac{\Gamma_{k'}}{(x + \omega - \tilde{\epsilon}_{k'})^2 + \Gamma_{k'}^2} \operatorname{Re} t_{kk'}(x + \omega - i0) + \frac{x + \omega - \tilde{\epsilon}_{k'}}{(x + \omega - \tilde{\epsilon}_{k'})^2 + \Gamma_{k'}^2} \Im t_{kk'}(x + \omega - i0) \right\}$$

où

$$\tilde{\epsilon}_{k'} = \epsilon_{k'} + M_{k'}$$

Il est possible d'intégrer sur ω' si l'on suppose que la matrice T varie peu avec l'énergie au voisinage du niveau de Fermi, on obtient alors :

$$\begin{aligned} A &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\partial f^-(x)}{\partial x} \mathcal{L}_{k'k}(x) \left\{ \frac{\Gamma_{k'}}{(x - \tilde{\epsilon}_{k'})^2 + \Gamma_{k'}^2} \Im t_{kk'}(x - i0) \right. \\ &\quad \left. - \frac{(x - \tilde{\epsilon}_{k'})}{(x - \tilde{\epsilon}_{k'})^2 + \Gamma_{k'}^2} \operatorname{Re} t_{kk'}(x - i0) \right\} \end{aligned}$$

On peut expliciter $\mathcal{L}_{k'k}(x)$ en utilisant (B.69) et (B.70) ainsi que les approximations suivantes :

$$\frac{\partial f^-}{\partial x} \approx -\delta(x - \mu)$$

$$\frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{k'}}{(x - \tilde{\epsilon}_{k'})^2 + \Gamma_{k'}^2} \simeq \delta(x - \tilde{\epsilon}_{k'})$$

qui restent valables aux températures des expériences d'électromigration tant que :

$$kT \ll \Delta$$

où Δ est une énergie sur laquelle la matrice T varie de manière appréciable.

Tous calculs faits, on obtient :

$$A \simeq - \frac{1}{2\Gamma_{k'}} \delta(\mu - \tilde{\epsilon}_{k'}) \left\{ \delta_{kk'} \operatorname{Im} t_{kk'}(\mu - i0) - \pi \delta(\mu - \tilde{\epsilon}_k) |t_{k',k}(\mu - i0)|^2 \right\} \quad (\text{B.72})$$

où l'on a négligé les termes qui contiennent la dérivée de $\delta(x)$. On peut montrer que ces termes conduisent à des corrections à l'expression finale de l'ordre de $\frac{\Gamma}{\mu} \ll 1$.

Reportant (B.72) dans (B.65) on obtient :

$$\vec{F}^f = \frac{4e}{m} \sum_{kk'} (\vec{E} \cdot \vec{k}') \vec{k} \frac{1}{2\Gamma_{k'}} \delta(\mu - \tilde{\epsilon}_{k'}) \left[\delta_{kk'} \operatorname{Im} t_{kk'}(\mu - i0) - \pi \delta(\mu - \tilde{\epsilon}_k) |t_{k',k}(\mu - i0)|^2 \right]$$

Dans la limite où $kT \ll \Delta$, on peut généraliser le théorème optique (Annexe G) :

$$\operatorname{Im} t_{kk}(\mu - i0) \simeq \pi \sum_{k'} |t_{k',k}(\mu - i0)|^2 \delta(\mu - \tilde{\epsilon}_k)$$

Sommant sur $\vec{k}$ et $\vec{k}'$, la force de friction s'écrit finalement :

$$\vec{F}_f = - z_A |e| \vec{E} \frac{m \Omega k_F}{4\pi \Gamma_F} \int_0^\pi d\theta \sin \theta (1 - \cos \theta) |t_{k',k}(\mu, \theta)|^2 \quad (\text{B.73})$$

où

$$\Gamma_F \simeq kT \quad (T \gg \Theta_D)$$

Ω est le volume du cristal.

***** Relation avec la résistivité.

La conductivité électrique peut être calculée dans la même approximation. Le schéma du calcul est donné dans l'annexe F.

$$\sigma = \sigma_0 \left[1 - \frac{m \Omega k_F}{4 \pi \Gamma_F} \int_0^\pi d\theta \sin \theta (1 - \cos \theta) |t_{k',k}(\mathbf{r}, \theta)|^2 \right] \quad (\text{B.74})$$

avec

$$\sigma_0 = \frac{n_e e^2}{m} \frac{1}{2 \Gamma_F}$$

où n_e est la densité électronique dans la matrice.

On en déduit la relation :

$$\vec{F}_f = - z_A |e| \vec{E} \frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0}$$

qui peut encore s'écrire :

$$\vec{F}_f = - z_A \frac{\rho_i}{\rho_0 + \rho_i} |e| \vec{E} \quad (\text{B.75})$$

où ρ_i est la résistivité spécifique de l'interstitiel et ρ_0 la résistivité de la matrice pure.

L'expression (B.75) de la force de friction est identique à l'expression obtenue dans l'approximation de Born par Bosvieux et Friedel. La relation usuelle avec la résistivité reste valable quelle que soit la force de la perturbation.

III.4. Expression de la valence efficace pour les différents modes de diffusion.

a) - Diffusion interstitielle.

Nous avons vu au paragraphe (B.III.c.β) que pour un alliage dilué d'interstitiels la force de friction en position stable est donnée par :

$$\vec{F}_f = - z_A \frac{\rho_i^{(z_B)}}{\rho} |e| \vec{E}$$

où $\rho_i^{(z_B)}$ est la résistivité spécifique de l'interstitiel de valence z_B et ρ la résistivité de l'alliage. Si l'on suppose que la structure électronique du défaut varie peu au cours du saut, la force directe étant nulle, la valence efficace est donnée par :

$$z^* = -z_A \frac{\rho_i^{(z_B)}}{\rho} \quad (B.76)$$

b) - Diffusion substitutionnelle.

α) - Impureté en position stable.

La force de friction sur une impureté substitutionnelle en position stable dans le modèle du jellium et dans l'approximation de Born est donnée par l'expression (B.29) avec $\vec{R} = \vec{R}_1$:

$$\vec{F}_{\text{stable}}^f = \int d\mathbf{r} [n_I^1(\vec{r}-\vec{R}_1) + n_{L_1}^1(\vec{r}-\vec{R}_1)] \vec{\nabla} V_{\text{ion}}(\vec{r}-\vec{R}_1) + \int d\mathbf{r} n_{L_2}^1(\vec{r}-\vec{R}_2) \vec{\nabla} V_{\text{ion}}(\vec{r}-\vec{R}_1)$$

Le premier terme est égal à la force électrostatique exercée par la polarisation d'écran du défaut substitutionnel de charge totale $(z_B - z_A)$ sur l'ion nu de valence z_B .

Le second terme correspond à l'action de la polarisation d'écran de la lacune voisine ; une contribution similaire a été évaluée par B.F., elle est en général assez faible pour que l'on puisse la négliger. Un calcul analogue à celui de B.F. montre que le premier terme est relié à la résistivité spécifique du substitutionnel calculée dans la même approximation et :

$$\vec{F}_{\text{stable}}^f \approx - \frac{z_A z_B}{z_B - z_A} \frac{\rho_i^{(z_B - z_A)}}{\rho} |e| \vec{E} \quad (B.77)$$

où $\rho_i^{(z_B - z_A)}$ est la résistivité spécifique du substitutionnel de valence z_B .

β) - Impureté en position de col.

Dans ce cas $\vec{R} = \vec{R}_C = (\vec{R}_1 + \vec{R}_2)/2$ et d'après (B.29) :

$$\vec{F}_{\text{col}}^f = \int d\mathbf{r} n_I^1(\vec{r}-\vec{R}_C) \vec{\nabla} V_{\text{ion}}(\vec{r}-\vec{R}_C) + \int d\mathbf{r} [n_{L_1}^1(\vec{r}-\vec{R}_1) + n_{L_2}^1(\vec{r}-\vec{R}_2)] \vec{\nabla} V_{\text{ion}}(\vec{r}-\vec{R}_C)$$

Le premier terme est identique dans l'approximation de Born à la force de friction sur un interstitiel de valence z_B ou sur un substitutionnel de valence $(z_B + z_A)$ en position stable.

Le second terme qui correspond à la correction introduite par les deux lacunes proches peut en général être négligé devant le premier.

Nous obtenons donc :

$$\vec{F}_{col}^f \approx - z_A \frac{\rho_i^{(z_B)}}{\rho} |e| \vec{E} \quad (B.78)$$

Supposant une variation sinusoïdale de la force entre la position stable et la position de col, la force moyenne s'écrit :

$$\vec{F}_f = (\vec{F}_{stable}^f + \vec{F}_{col}^f)/2$$

On en déduit la valence efficace :

$$z^* = -\frac{z_A}{2\rho} \left[\frac{z_B}{z_B - z_A} \rho_i^{(z_B - z_A)} + \rho_i^{(z_B)} \right] \quad (B.79)$$

Les résultats de ce paragraphe sont regroupés avec ceux des modèles précédents dans le tableau (1) et ils seront comparés aux résultats expérimentaux dans le chapitre suivant.

o o o o o o o

Mode de diffusion	Autodiffusion	Substitutionnel	Interstitial
Z_B^* présent modèle	$-\frac{100}{\rho} z_A \frac{\Delta \rho^{(z_A)}}{2}$	$-\frac{100}{\rho} z_A \frac{1}{2} \left[\frac{z_B}{z_B - z_A} \Delta \rho^{(z_B - z_A)} + \Delta \rho^{(z_B)} \right]$	$-\frac{100}{\rho} z_A \Delta \rho^{(z_B)}$
Z_B^* (B.F.)	$z_A \left[1 - \frac{100}{\rho} \frac{\Delta \rho^{(z_A)}}{2} \right]$	$z_A \left[1 - \frac{100}{\rho} \frac{1}{2} (\Delta \rho^{(z_A - z_B)} + \Delta \rho^{(z_B)}) \right]$	"
Z_B^* (H.)	"	$z_B - \frac{100}{\rho} z_A \frac{1}{2} [\Delta \rho^{(z_B - z_A)} + \Delta \rho^{(z_B)}]$	$z_B - \frac{100}{\rho} z_A \Delta \rho^{(z_B)}$
Z_B^* (F.)	$z_A \left[1 - \frac{100}{\rho} \Delta \rho^{(z_A)} \right]$	$z_B - \frac{100}{\rho} z_A \Delta \rho^{(z_B)}$	"

Tableau 1. - Expression de Z_B^* pour les différents modes de diffusion.

($\Delta \rho$: excès de résistivité pour 1% at.)

C. - ETUDE EXPERIMENTALE.*

I. - INTRODUCTION.

Au cours de la dernière décennie les études d'électromigration dans les métaux purs ont été largement développées, en particulier par le groupe de Huntington aux Etats-Unis et celui de Lodding en Suède (Huntington, 1973 ; Lodding, 1971). Par contre, l'étude de l'électromigration dans les alliages dilués, susceptible de donner d'importants renseignements sur la validité des différents modèles théoriques, n'a été entreprise que récemment.

Le premier travail systématique dans ce domaine est celui de Doan (1970) sur l'effet de valence du soluté pour l'électromigration dans l'Argent. Nous y ferons largement référence dans la suite de ce travail.

Nous avons effectué une étude similaire avec le Cuivre. Bien que différents laboratoires aient déjà travaillé sur ce sujet (Kuz'menko, 1962.a.b. ; Archipova, 1966 ; Stepper et Wever, 1967 ; Hehenkamp, 1970), il nous a semblé utile de mener une étude complète dans un même laboratoire. Il apparaît en effet que les divergences entre les résultats obtenus dans différents laboratoires peuvent être importantes lorsque les techniques varient. De plus, la comparaison avec l'étude de Doan dans l'Argent présente un grand intérêt. Notons d'autre part qu'un travail similaire pour l'Aluminium est en cours à Saclay (Limoge, 1973).

Pour compléter cette partie expérimentale, nous avons effectué une étude de l'effet de valence de solutés substitutionnels dans le Nickel. C'est à notre connaissance le premier travail systématique pour une matrice de transition.

Notons toutefois que de nombreuses études ont porté sur l'électromigration d'interstitiels dans les métaux de transition (Oriani et Gonzales, 1967) sur l'électromigration dans les métaux de transition purs (Huntington, 1973) et sur les alliages concentrés de métaux de transition (Frantsevich et col., 1971).

* L'étude expérimentale a été effectuée en commun avec P. Guilmin. Le travail dans le Cuivre a déjà fait l'objet d'une thèse de doctorat de spécialité (P. Guilmin, 1973)

Le choix du Nickel a été motivé par les résultats obtenus par Oriani et Gonzales (1967) pour l'Hydrogène et le Deutérium, et ceux de Wever (1958) pour le Nickel pur. En effet les interstitiels sont transportés vers la cathode alors que le Nickel est transporté vers l'anode et ce changement de signe de la valence efficace a attiré l'attention de nombreux auteurs, sans qu'une explication théorique satisfaisante en ait été donnée (Peterson, 1968 ; Huntington, 1973).

Une telle étude peut aussi apporter des données intéressantes pour une approche théorique du problème de l'électromigration dans les métaux de transition.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la description de la méthode expérimentale et à la présentation des résultats. Dans la seconde partie, nous discutons les résultats et nous les interprétons à l'aide des modèles décrits dans le chapitre précédent.

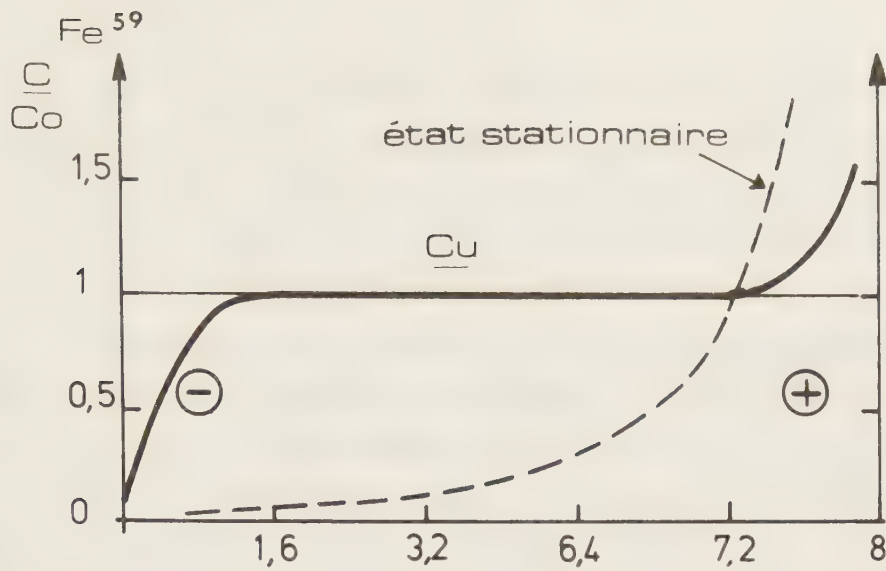
II. - METHODE EXPERIMENTALE ET RESULTATS.

II.1. Choix de la méthode.

Pour les expériences d'autodiffusion sous champ électrique, la méthode la plus souvent utilisée consiste à mesurer le déplacement, dans le repère (R_0) du laboratoire, de marques superficielles pratiquées sur l'échantillon ou de repères inertes (fils de tungstène ou de silimanite) insérés dans l'échantillon.

La méthode des marques superficielles a été développée par Huntington qui mesure simultanément la valence efficace à différentes températures et la chaleur de transport en imposant un gradient de température à l'échantillon parcouru par un courant. Les parties symétriques et antisymétriques du déplacement correspondent alors respectivement à la thermomigration et à l'électromigration.

Si cette méthode permet d'obtenir beaucoup de renseignements en une seule expérience, elle présente l'inconvénient d'être moins précise que les méthodes isothermes décrites plus loin. En outre, on ne peut l'utiliser que pour l'autodiffusion.



Méthode de l'alliage homogène

Fig.7- Courbe théorique pour $\underline{Cu}$ Fe d'après DOAN (1966)

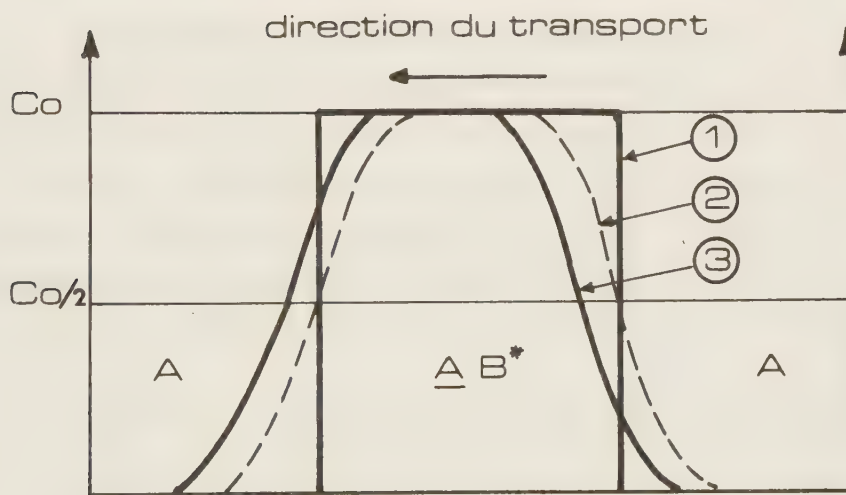


Fig.8 - Méthode de la couche. en TT

- ① Profil initial
- ② Profil final sans champ
- ③ Profil final avec champ

Dans les expériences d'hétérodiffusion on doit choisir un profil de concentration initial. La méthode de l'alliage homogène, consistant à suivre au cours du temps la décantation d'un alliage de concentration initiale uniforme (fig. 7), présente l'inconvénient d'être sensible aux gradients de température et aux conditions aux limites.

La méthode de la couche en π (fig. 8), développée par Hehenkamp (1970), permet, en tenant compte des variations du coefficient de diffusion, de déterminer Z^* dans un large domaine de concentration. Par extrapolation (la résistivité ρ de l'alliage tendant vers l'infini), on peut espérer obtenir la contribution éventuelle de la force électrostatique directe. La concentration de l'alliage A-B intermédiaire est de l'ordre de 1 à quelques %. Aussi l'analyse des résultats est-elle assez complexe lorsque l'on veut effectuer toutes les corrections nécessaires. De plus, l'extrapolation à ρ_∞ est peu précise.

La méthode qui semble la mieux adaptée aux études d'hétérodiffusion dans les alliages dilués est celle de la couche mince de traceur radioactif développée par Gilder et Lazarus (1965) et Doan (1970).

Cette méthode présente de nombreux avantages : la simplicité de la géométrie initiale facilite l'analyse des résultats ; la longueur d'échantillon analysée est petite par rapport à la longueur totale, ce qui limite l'influence d'un gradient de température éventuel ; l'utilisation de radiotraceurs permet de travailler à très faible concentration (0,1 à 0,01 %) et évite les corrections nécessaires dans le cas de la couche en π . Néanmoins, cette méthode nécessite une mesure de Z^* pour chaque valeur de la température et de la concentration.

En raison de sa précision, nous avons retenu cette méthode. Les figures (9, 10, 11, 12, 13, 14) donnent ainsi des résultats d'expériences dans le Cuivre et le Nickel. Le flux de traceur est mesuré dans le repère (R) de la vitesse atomique moyenne qui est matérialisé par l'interface de soudure.

Dans ce repère et pour les conditions initiales et aux limites de la couche mince, le profil de concentration est donné par l'expression :

$$c(x,t) = \frac{M}{\sqrt{4\pi D_B^* t}} \exp \left[- \frac{(x - \bar{v} t)^2}{4 D_B^* t} \right] \quad (C.1)$$

où $\bar{v}$ est la vitesse moyenne d'entraînement du soluté dans (R).

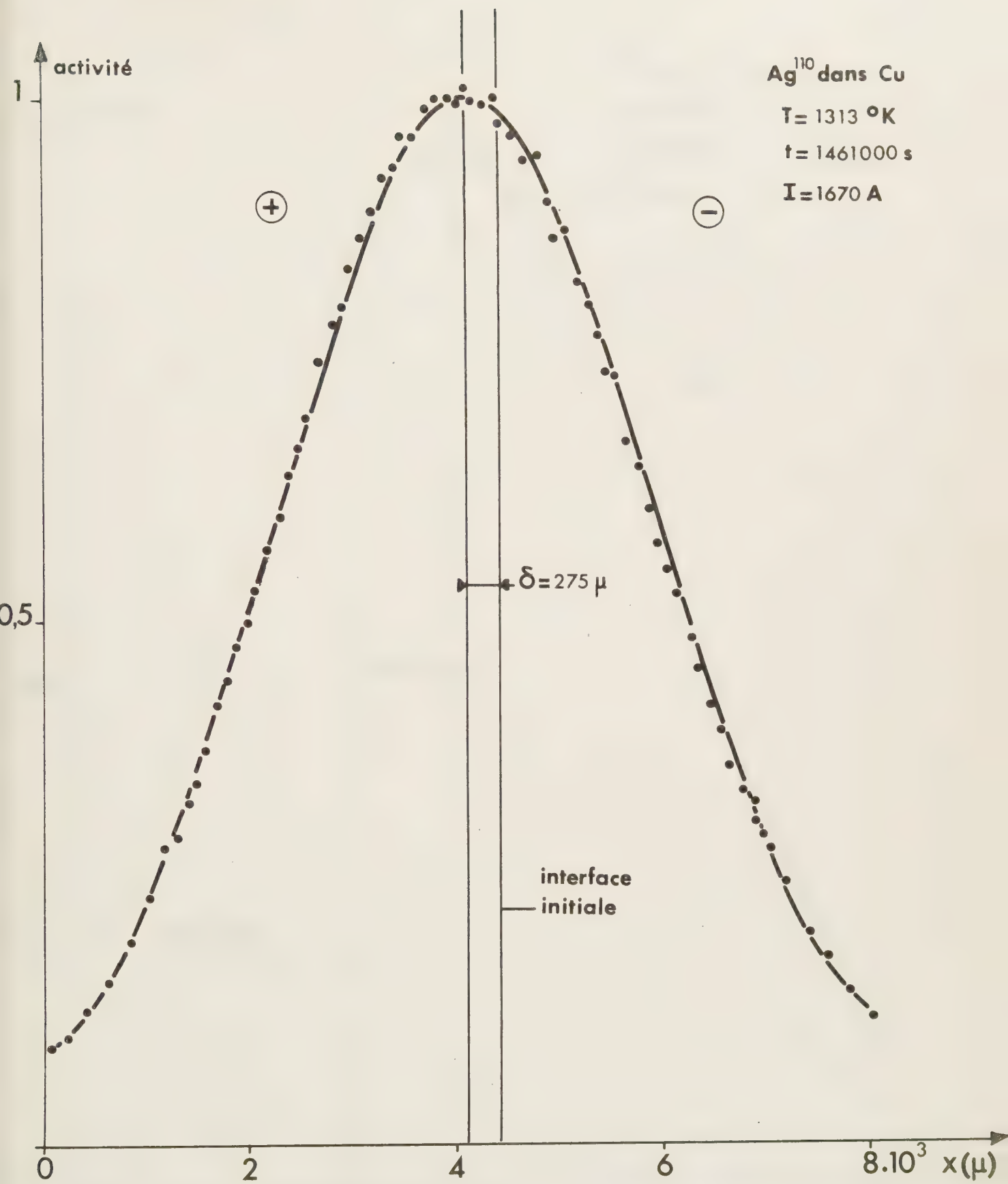


Fig. 9. — Profil de concentration pour Cu - Ag.

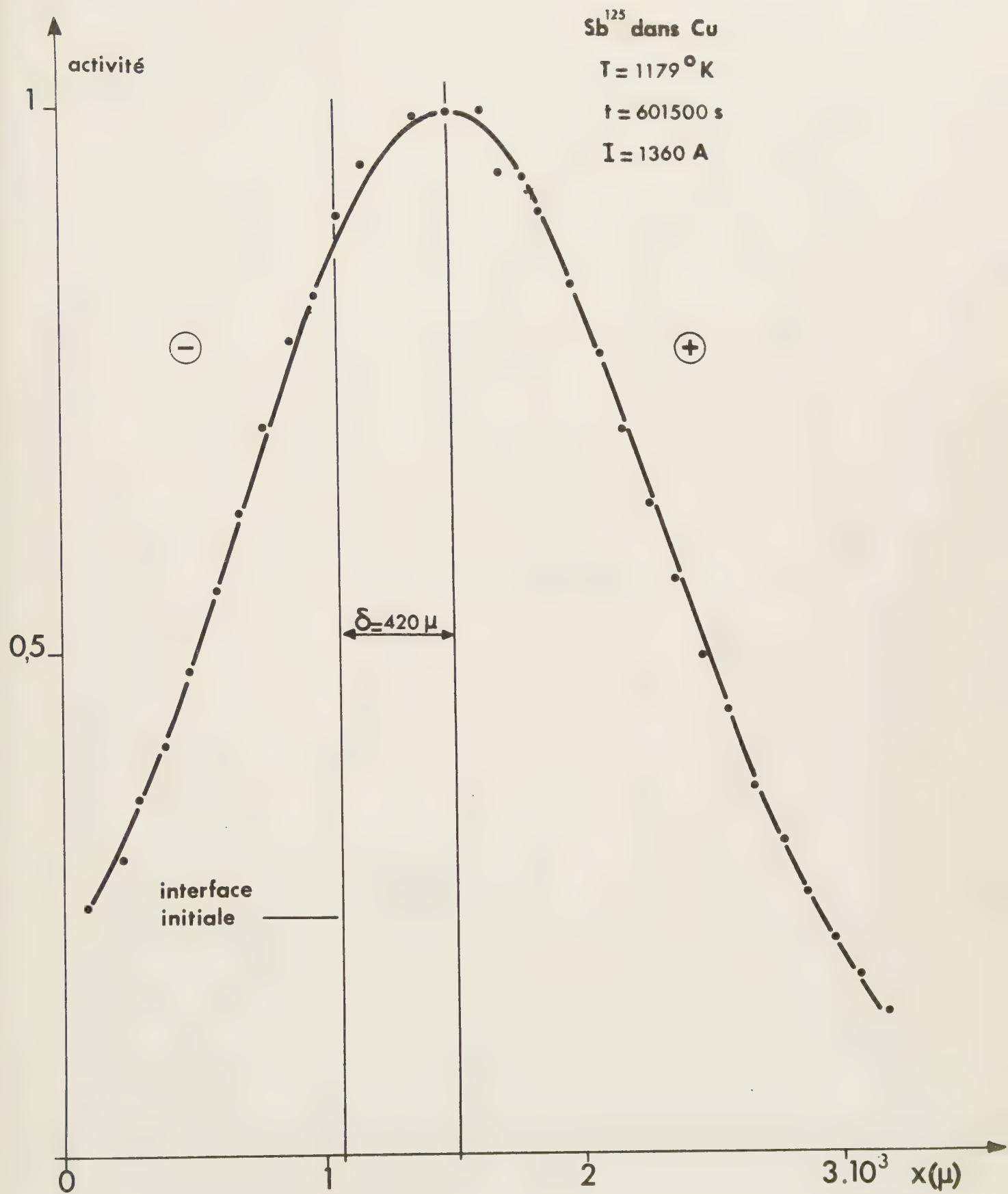


Fig. 10. — Profil de concentration pour Cu - Sb.

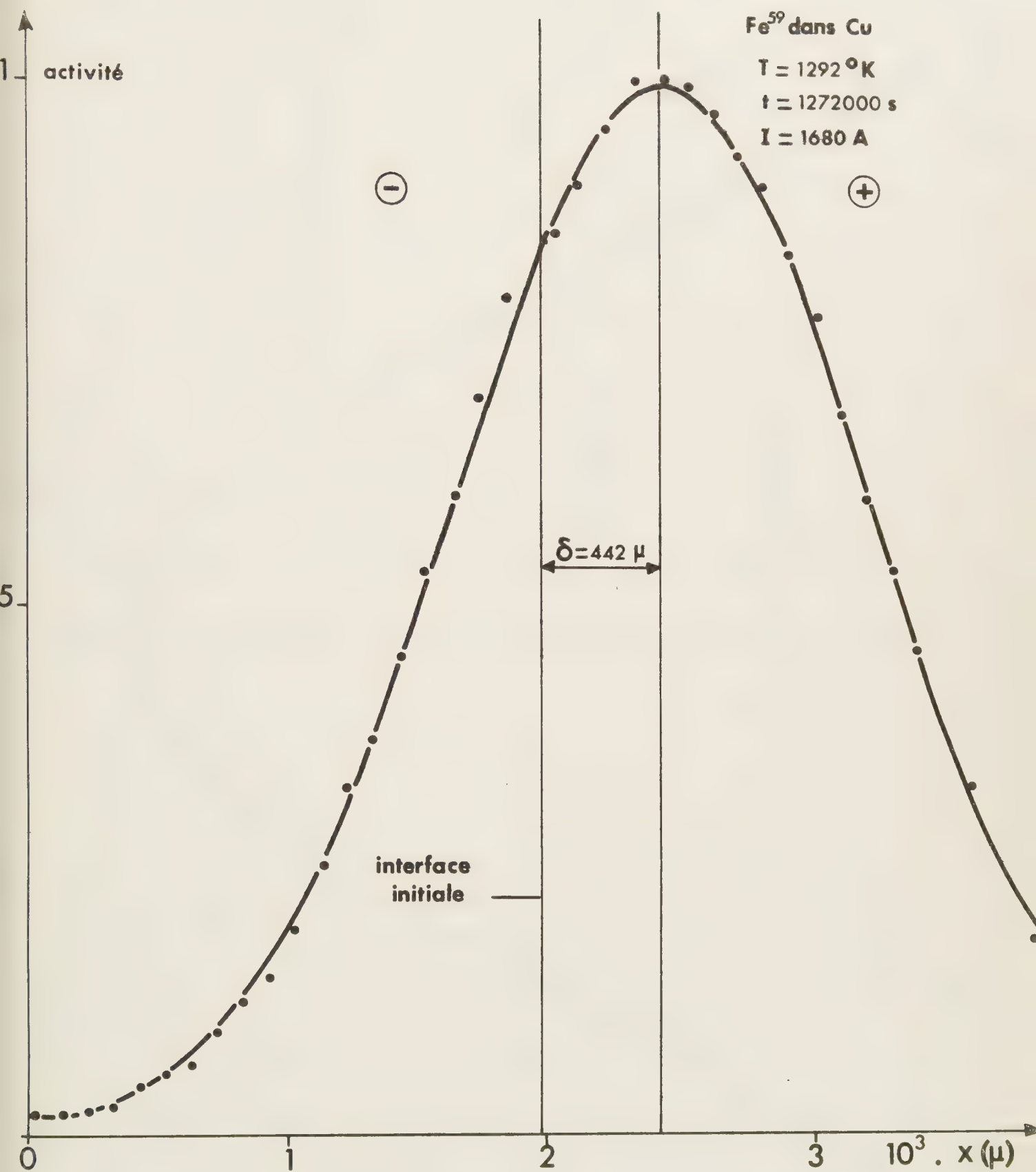


Fig.II — Profil de concentration pour Cu-Fe

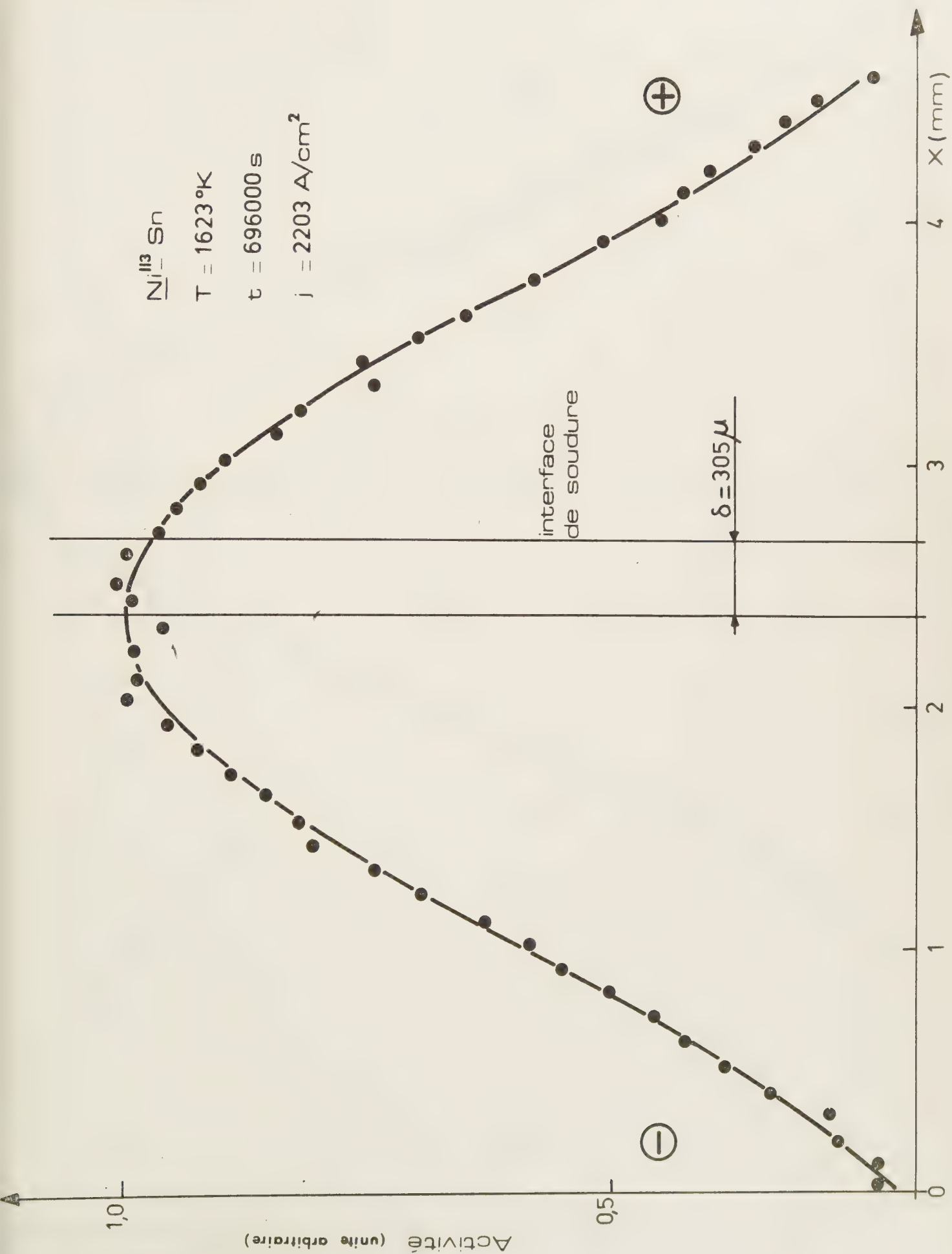


Fig. 12 — Profil de concentration pour Ni_{113}Sn

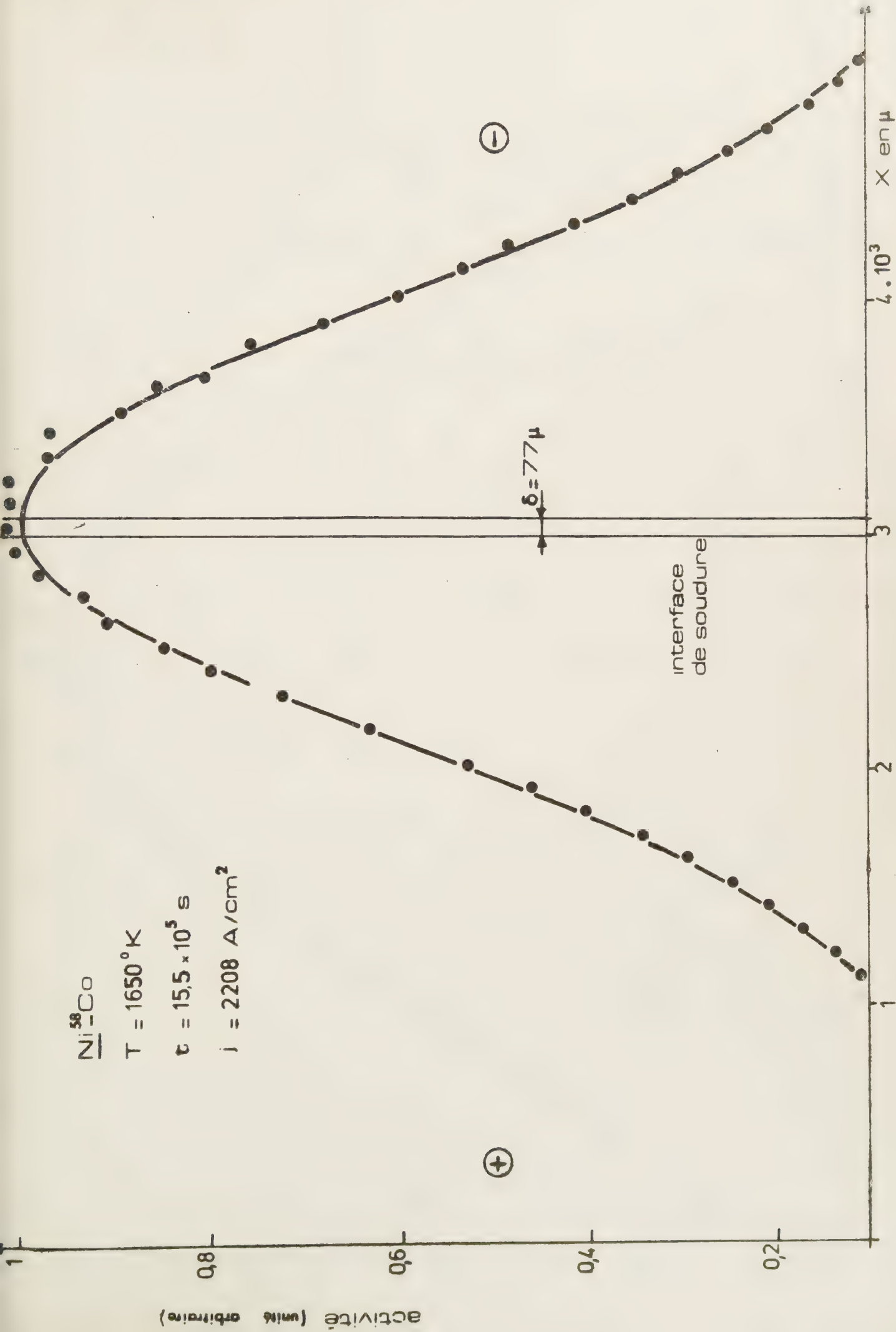


Fig. 13. — Profil de concentration pour Ni-Co .

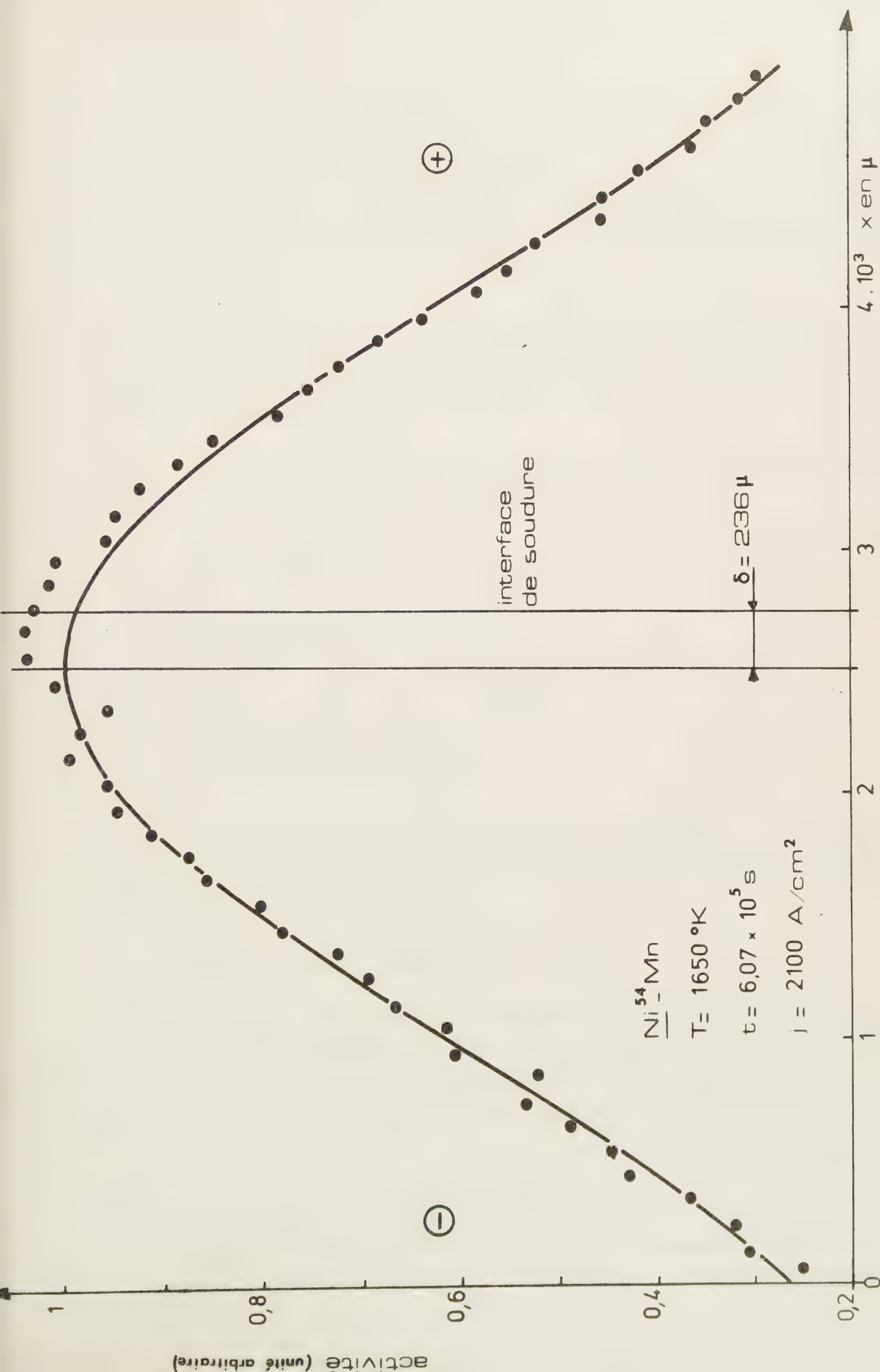


Fig. 14. — Profil de concentration pour $\text{Ni} - \text{Mn}$.

La température de l'expérience mesurée directement à l'aide d'un thermocouple ou d'un pyromètre optique peut être déterminée *a posteriori*, lorsque les paramètres de diffusion D_0 et Q du système étudié sont connus, en traçant les courbes $\ln(c) = f(x - x_m)^2$ de part et d'autre de l'abscisse x_m du maximum (fig. 15, 16). Ces courbes permettent en outre de détecter un gradient de température éventuel.

La densité de courant est déterminée par mesure directe de l'intensité dont les variations sont enregistrées. La section de l'échantillon, déterminée en fin d'expérience, est corrigée pour tenir compte de la dilatation thermique à la température d'expérience.

La valence efficace apparente est alors obtenue en utilisant la formule déduite de la relation de Nernst - Einstein :

$$Z_{B}^{**} = \frac{k T x_m}{D_B^{*A} e \rho J t} \quad (C.2)$$

où x_m est le déplacement du maximum dans le repère (R)

- . ρ est la résistivité de l'alliage ;
- . J la densité de courant ;
- . t la durée de l'expérience.

Une mesure précise de Z_B^{**} nécessite un déplacement x_m important. On a donc intérêt à travailler au voisinage du point de fusion de l'alliage et avec de fortes densités de courant.

II.2. Dispositif expérimental.

Le dispositif expérimental, identique à celui mis au point par Doan à Saclay (Doan, 1970), comporte une enceinte de diffusion et un groupe de pompage primaire et secondaire. Le vide limite atteint est de l'ordre de 10^{-6} Torr. L'alimentation en courant continu fournit 2000 A sous une tension maximale de 10 V.

a) - Enceinte de diffusion.

L'enceinte de diffusion (fig. 17) comporte une électrode fixe et une électrode mobile. L'échantillon est placé entre deux électrodes souples

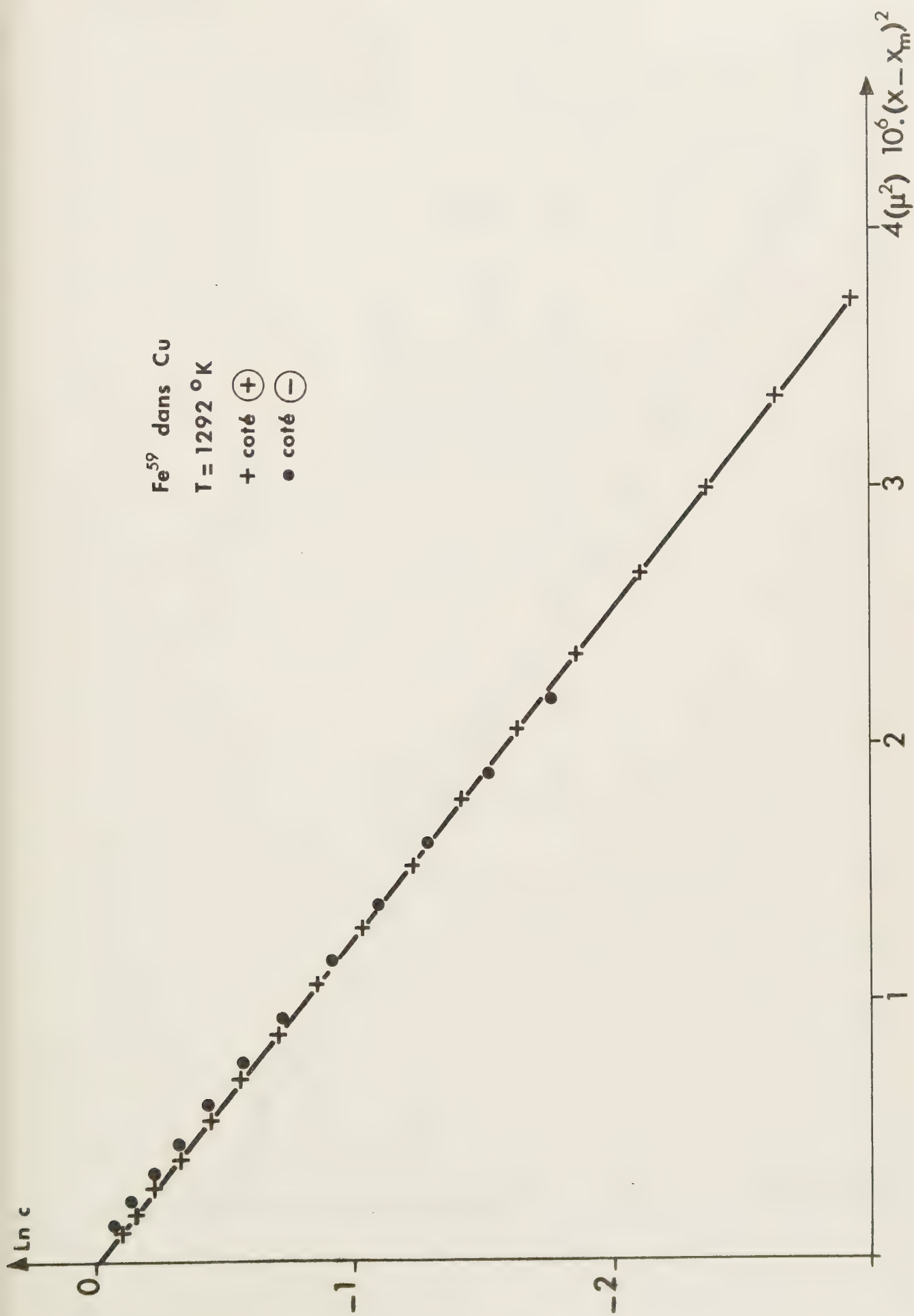


Fig. 15. — Variations de $\text{Ln } c$ en fonction de $(x - x_m)^2$ pour $\text{Cu} - \text{Fe}$.

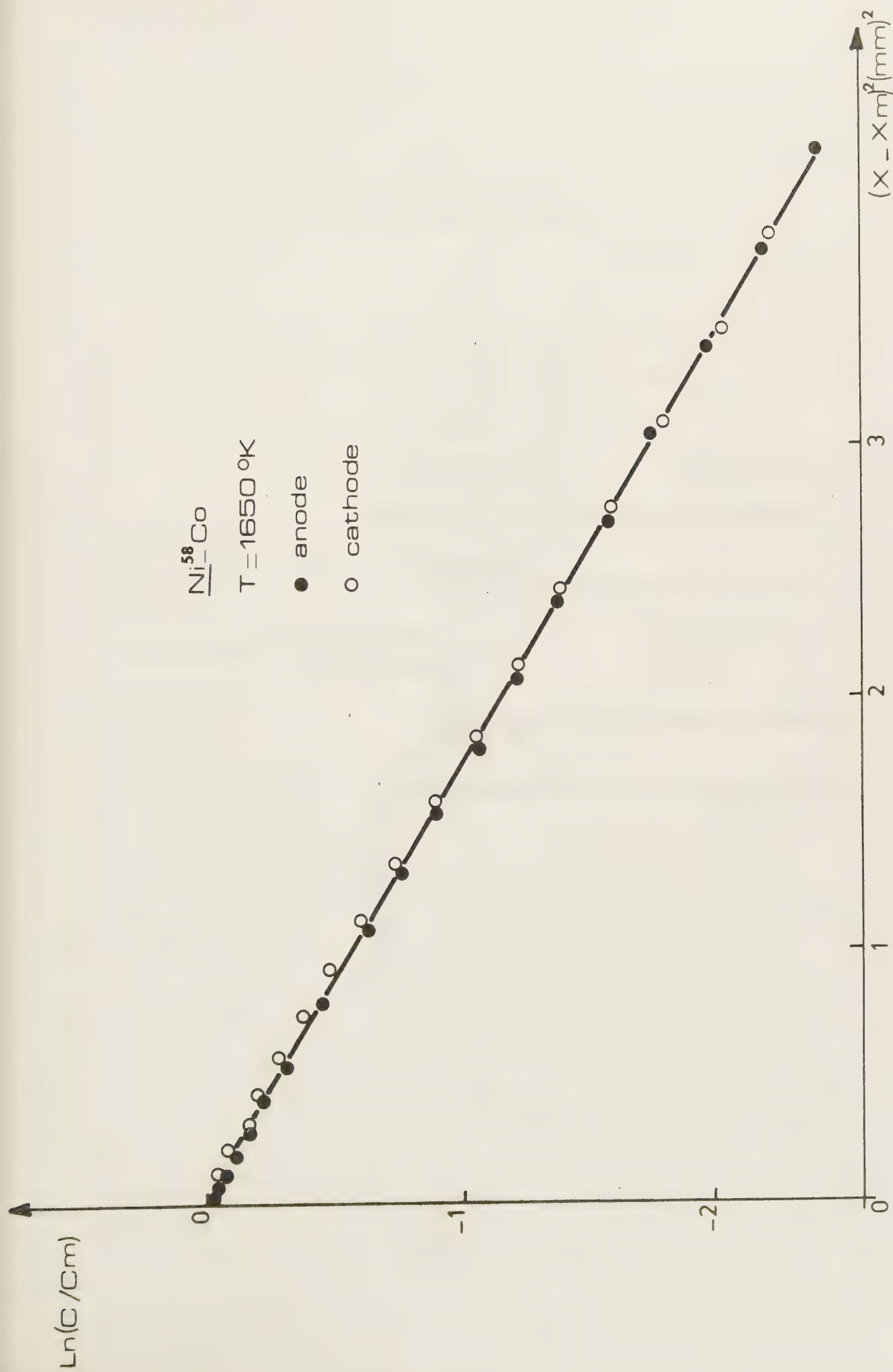


Fig. 16. — Variations de $\ln c$ en fonction de $(x - x_m)^2$ pour $\text{Ni} - \text{Co}$.

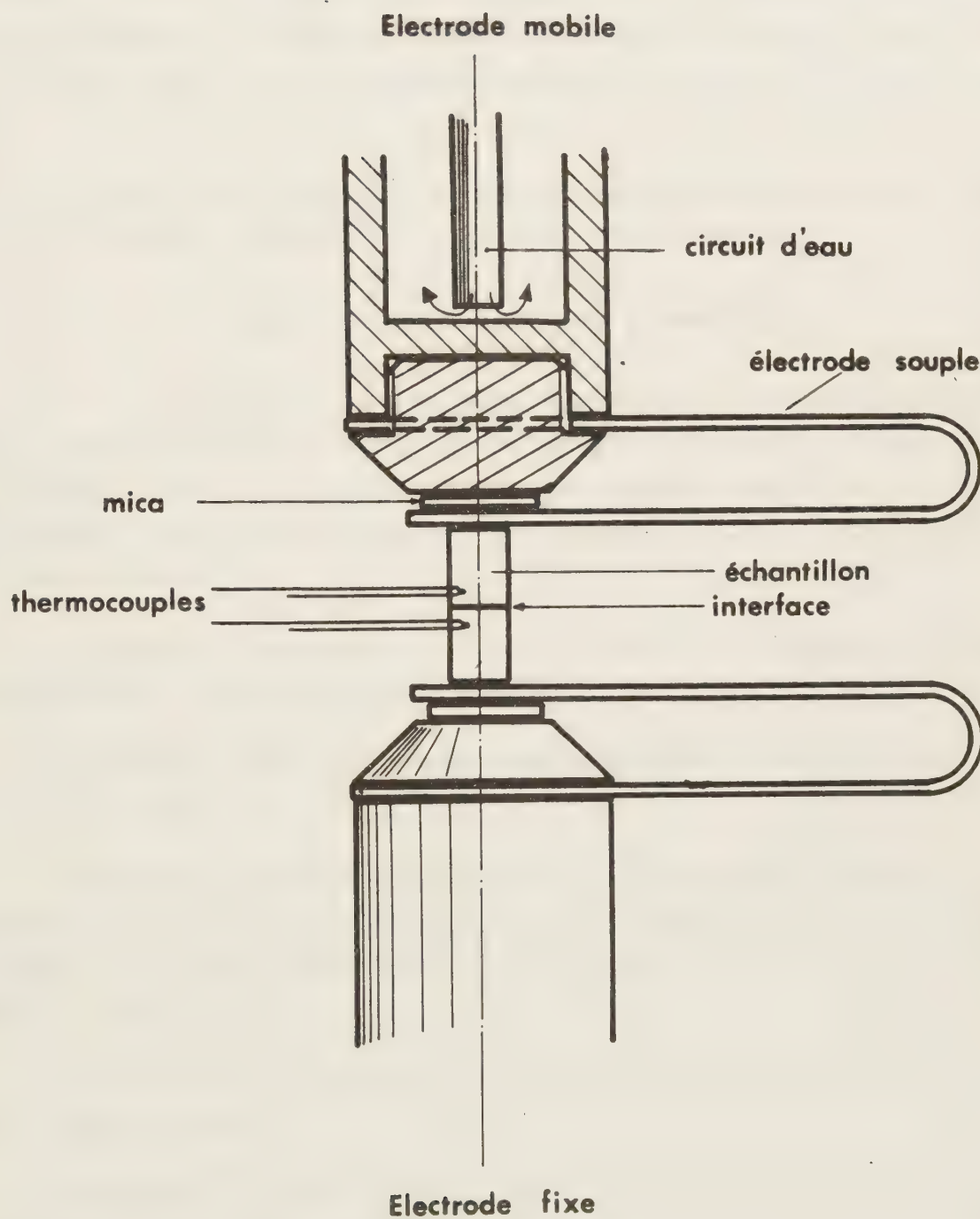


Fig. 17. — Enceinte de diffusion.

du même métal afin d'éviter les déformations par dilatation thermique. Deux thermocouples gainés de 0,5 mm de diamètre sont placés dans deux trous percés au voisinage de l'interface de soudure. L'un d'eux sert à la mesure de la température, l'autre à la régulation en température. La tension délivrée est comparée à une tension de référence, l'écart est amplifié et injecté dans le dispositif de régulation à self saturable qui commande l'entrée de l'alimentation continue.

Les deux électrodes principales sont refroidies par un courant d'eau en circuit fermé dont le débit et la température sont contrôlés.

b) - Préparation des échantillons et manipulation.

Les échantillons sont constitués par deux cylindres de métal de haute pureté (Cuivre polycristallin Johnson-Matthey 99,999 % - Nickel polycristallin Metals Research Limited 99,998 %), de diamètre compris entre 5 et 9 mm et de longueur 10 mm. Les faces de l'échantillon sont polies au papier abrasif et au feutre diamanté.

Le traceur fourni par le C.E.A. en solution HCl (Tableau 2) est déposé par électrolyse sur les deux faces à mettre en contact.

Le temps de dépôt est limité à quelques minutes pour obtenir une couche très mince ($\sim 100 \text{ \AA}$).

Les deux cylindres étant placée entre les électrodes souples et pressés légèrement à l'aide de l'électrode mobile, on procède à la soudure en portant l'échantillon à haute température par effet Joule dans l'enceinte sous vide secondaire pendant 1 à 2 h.

La température de soudure est de l'ordre de 850°C pour le Cuivre et de 1100°C pour le Nickel.

Après avoir relâché la pression sur l'échantillon, on effectue le recuit de diffusion sous courant électrique sous atmosphère d'Argon purifié. L'échantillon est parcouru par le courant maximum compatible avec la température de fusion du métal (1500 à 2000 A pour le Cuivre, 500 à 800 A pour le Nickel). Le Nickel ayant une conductivité électrique et une conductivité thermique plus faibles que le Cuivre, on atteint plus rapidement le point de fusion. Notons que corrélativement le gradient thermique est plus important pour le Nickel ; il peut atteindre 10°C/cm dans la zone d'étude.

Isotope	^{54}Mn	^{59}Fe	^{58}Co	^{110}Ag	^{109}Cd	^{114}In	^{113}Sn	^{125}Sb
Raie γ (keV)	840	1100 1290	800	656 883	87	191	392	637(β^-)
Période	312j	45j	71j	270j	453j	50j	118j	730j

Tableau 2. - Caractéristiques des traceurs utilisés.
D'après Dzhelepov et Peker (1961).

Alliages <u>Cu</u>	Mn	Fe	Co	Ag	Cd	In	Sn	Sb
Q (kcal/mole)	91,4	51,8	54,1	46,5	45,07	43,08	45	42
Do (cm^2/s)	10^7	1,4	1,93	0,63	0,93	0,37	1,13	0,34
Réf.	1	1	1	1	1	1	1	1
Alliages <u>Ni</u>	Mn	Fe	Co	Ag	Sn	Sb	1. Adda et Philibert (1966) 2. Badia (1969, 3. Wazzan et col. (1971)	
Q (kcal/mole)	67,1	60,4	64,4	47,2	65,5	27.		
Do (cm^2/s)	7,5	0,22	0,59	0,025	30	$1,8 \cdot 10^{-5}$		
Réf.	1	2	2	3	3	1		

Tableau 3. - Valeurs de Do et Q pour les systèmes étudiés.

La durée du recuit de 3 à 15 jours varie considérablement selon le traceur et la matrice.

c) - Analyse de l'échantillon.

L'échantillon est sectionné au tour. Une couche de 0,5 mm est enlevée sur la surface latérale de l'échantillon afin d'éviter les perturbations dues à la diffusion superficielle. L'interface de soudure, révélé par attaque chimique, est placée perpendiculairement à l'axe du tour à l'aide d'un mandrin à rotule. L'abscisse de l'interface est mesurée, relativement à la face de départ du sectionnement, à l'aide d'une lunette. L'épaisseur de matière prélevée à chaque passe, de l'ordre de 50 à 100 μ , est déterminée avec précision par pesée sur une balance Sartorius au 1/100^e de mg. L'activité des copeaux est mesurée avec une sonde à scintillation à puits (NaI - Tl) associée à une chaîne de comptage C.R.C.

Les échantillons, convenablement repérés, sont placés au hasard sur la tourelle d'un passeur automatique d'échantillons, afin de limiter l'effet des dérives sur le profil de concentration. L'ensemble est situé dans une salle dont la température est maintenue constante pour éviter les dérives de comptage.

II.3. Analyse des résultats.

a) - Détermination de z^{**} .

Le dépouillement des résultats est effectué de manière systématique, à l'aide d'un programme traité par ordinateur. Une méthode de moindres carrés est utilisée pour ajuster les résultats expérimentaux sur l'expression (C.1). Un processus d'itérations permet d'éliminer les points expérimentaux qui s'écartent trop de la valeur ajustée à l'abscisse correspondante. Ces écarts apparaissent généralement au niveau de l'interface de soudure et sont vraisemblablement dus au blocage du traceur par une légère couche d'oxyde. Seules les expériences pour lesquelles le nombre de corrections est faible sont conservées, une bonne expérience ne nécessitant pas plus d'une itération. La mesure de la pente de $\ln c = f[(x - x_m)^2]$ fournit la température de l'expérience et permet de déterminer un gradient de température éventuel.

La pente p ainsi déterminée fait intervenir le coefficient de diffusion D_s et le temps de soudure t_s :

$$\frac{1}{p} = 4(Dt + D_s t_s)$$

ce qui nous donne :

$$Z^{**} = \frac{4 p k T S}{e \rho_o I} x_m \quad (C.3)$$

où S est la section et ρ_o la résistivité de l'échantillon à la température T :

$$S(T) = S_o(1 + 2\alpha T)$$

avec

$$\alpha_{Cu} = 0,12 \cdot 10^{-4} + 0,95 \cdot 10^{-8} T(^{\circ}K) \quad (1)$$

$$\alpha_{Ni} = 1,28 \cdot 10^{-5} + 0,50 \cdot 10^{-8} T(^{\circ}K) \quad (1)$$

De même la résistivité $\rho_o(T)$ de la matrice, linéarisée sur le domaine de température étudié, est donnée par :

$$\rho_{o_{Cu}}(T) = - 2,71 + 94 \cdot 10^{-4} T(^{\circ}K) \quad (1)$$

$$\rho_{o_{Ni}}(T) = 19,1 + 2,25 \cdot 10^{-2} T(^{\circ}K) \quad (1)$$

Ces expressions donnent la résistivité du métal pur en fonction de la température ; l'approximation consistant à négliger l'effet d'alliage est en effet excellente étant donné la dilution importante des alliages utilisés ($\ll 0,1$ % après 1 h de traitement).

Dans la plupart des systèmes étudiés, on connaît les paramètres de diffusion D_o et Q (Tableau 3) et la température T est déduite de la valeur de D mesurée.

b) - Causes d'erreurs.

L'erreur sur la valence efficace apparente Z^{**} , donnée par (C.3), peut varier dans des proportions importantes suivant la valeur du déplacement x_m

mesuré et la qualité de l'interface qui conditionne la précision sur la valeur de x_m .

⊕ L'erreur absolue Δx_m peut varier entre 5 μ et 20 μ suivant la qualité de la soudure. Pour des valeurs de x_m comprises entre 100 μ et 500 μ , l'erreur relative $\Delta x_m/x_m$ se situe donc entre 1% et 20%.

⊕ L'erreur relative sur T, déterminée à partir du profil de concentration, est faible ; elle peut varier entre 0,1 et 0,5% suivant le taux de comptage. Elle est plus forte, de l'ordre de 3%, lorsque T est mesurée au pyromètre optique, à cause des variations d'émissivité de l'échantillon provoquées par l'oxydation superficielle.

⊕ L'erreur relative sur la pente p de la courbe $\ln(c) = f[(x-x_m)^2]$ se situe entre 0,5 et 2,5% selon le taux de comptage.

⊕ L'erreur relative sur l'intensité I est toujours faible, de l'ordre de 1%.

⊕ L'erreur relative sur le diamètre de l'échantillon reste inférieure à 0,3%.

Lorsqu'on effectue le bilan des erreurs, on constate que pour le Cuivre l'erreur relative sur Z^{**} est de l'ordre de 10% alors que pour le Nickel, la moyenne se situe aux environs de 25%, les déplacements x_m étant plus faibles et la mesure de la température moins précise.

II.4. Résultats expérimentaux.

a) - Electromigration dans le Cuivre.

Pour tous les solutés étudiés et quelle que soit la température, la valence efficace apparente est négative, ce qui correspond à un transport vers l'anode (Tableau 4). La valeur absolue de Z^{**} est toujours plus faible dans Cu que pour le même soluté dans Ag (Doan, 1970). Nous avons étudié systématiquement :

- l'effet de la température sur Z^{**} . Cette étude nécessitant des expériences à "basse température", nous l'avons effectuée sur le traceur Sb^{125} dont

Isotope	T(k)	t(Sx10 ⁵)	J (A/cm ²)	X _m (μ)	Z**
¹¹⁰ Ag	1313	14,610	3510	275	-6 ± 1
¹⁰⁹ Cd	1280	16,503	2671	544	-9 ± 1
¹¹⁴ In	1253	11,895	2694	645	-16 ± 1
¹¹³ Sn	1294	3,416	3310	728	-30 ± 2
¹²⁵ Sb	1122	6,905	3148	188	-49 ± 6
	1179	6,015	2846	420	-56 ± 5
	1200	1,732	4659	255	-46 ± 4
	1222	5,161	4419	756	-40 ± 4
	1244	0,829	3432	179	-40 ± 3
	1257	4,294	3341	816	-55 ± 3

Tableau 4.a. - Eléments de la série de l'Argent dans le Cuivre.

Isotope	T(k)	t(Sx10 ⁵)	J (A/cm ²)	X _m (μ)	Z**
⁵⁸ Co	1288	13,210	3170	180	-34 ± 3
	1291	12,541	3614	195	-34 ± 3
⁵⁹ Fe	1286	5,210	3225	210	-60 ± 5
	1291	11,532	5182	674	-59 ± 5
	1292	12,720	3992	442	-45 ± 4
	1302	6,036	3556	289	-58 ± 6
⁵⁴ Mn	1286	3,000	3698	30	- 9 ± 3
	1288	17,570	3403	510	-11 ± 1

Tableau 4.b. - Eléments de la première série de transition dans le Cuivre.

Soluté	T (°C)	- Z**	Méthode expérimentale	Réf.
Cu	750-1050	9 → 1	Marques superficielles	GRÖNE (1961)
	800-1030	8 ± 3	"	GRIMME (1971)
	900	14	"	WEVER (1956)
	1000	22 → 18	pesée	KHARK'OV (1960)
Ag	789-951	32,3 → 11,7	Traceur	ARCHIPOVA (1966)
	1040	6 ± 1	"	(*)
	1053-1062	5,5 → 2,6	"	ARCHIPOVA (1966)
Cd	1007	9 ± 1	"	(*)
In	980	16 ± 1	"	(*)
Sn	1021	30 ± 2	"	(*)
	1075-1153	57 → 20	"	KUZ'MENKO (1962.a)
Sb	718-947	60 → 25	"	HEHENKAMP (1969)
	949-986	56 → 40	"	(*)
	1100	(**) 62,8 → 43	"	KUZ'MENKO (1962.b)
Co	882-956	(**) 49,6 → 34,7	"	KUZ'MENKO (1962.b)
	1015	34 ± 3	"	(*)
Fe	994	52	"	DOAN (1970)
	1013-1029	60 → 45	"	(*)
	1150	(**) 83 → 36	"	KUZ'MENKO (1962.b)
Mn	1014	11 - 9	"	(*)

Tableau 5. - Electromigration dans le Cuivre

(*) présent travail

(**) à un facteur 0,78 près.

le coefficient de diffusion et la forte différence de valence avec la matrice permettent une mesure de Z^{**} dans un domaine de température relativement grand (1122-1257 K).

- l'effet de valence sur Z^{**} . En vue d'étudier l'effet de la valence du soluté sur la valence efficace, nous avons mesuré Z^{**} pour les éléments suivants dans Cu (Guilmin et col., 1973 ; Guilmin, 1973) : Ag^{110} , Cd^{109} , In^{114} , Sn^{113} , Sb^{125} , Mn^{54} , Fe^{59} , Co^{58} (Tableaux 4a-b).

Les figures (9, 10, 11) donnent quelques exemples de courbes activité - pénétration et à titre de comparaison le tableau (5) regroupe les résultats que nous avons obtenus et ceux qui ont été établis dans d'autres laboratoires.

L'accord entre les différents auteurs est relativement médiocre en ce qui concerne l'autodiffusion, ce qui s'explique par la diversité des techniques utilisées et par la faible valeur de Z^* . Par contre, les mesures de Z^* obtenues pour l'hétérodiffusion sont en assez bon accord d'un laboratoire à l'autre.

b) - Electromigration dans le Nickel.

A l'inverse de la matrice cuivre, les solutés ont tous une valence efficace apparente positive, le transport de matière étant dirigé vers la cathode.

En valeur absolue Z^{**} est beaucoup plus faible que dans le Cuivre et nous n'avons pas pu effectuer d'étude de l'effet de température.

⊕ Effet de valence : les tableaux (6a-b) regroupent les résultats obtenus et les conditions expérimentales pour les éléments de la série de l'Argent et les éléments de la première série de transition. Quelques exemples de courbes activité - pénétration sont donnés par les figures (12, 13, 14). On peut noter que le profil de concentration est moins précis que dans le cas du Cuivre. Ceci est dû d'une part au gradient de température plus important et à la faible solubilité de certains solutés qui provoque des difficultés au comptage. En particulier, nous n'avons pu effectuer la mesure de Z^{**} pour le Cadmium, la quantité de traceur mise en solution étant beaucoup trop faible pour effectuer une analyse correcte.

Nous ne possédons que peu d'éléments de comparaison, les études effectuées jusqu'à maintenant ayant porté essentiellement sur l'autodiffusion et la

Isotope	T (k)	t(Sx10 ⁵)	J(A/cm ²)	X _m (μ)	Z**
¹¹⁰ Ag	1632	7,76	2365	25	0,4 ± 0,2
¹¹⁴ In	1580	10,47	2350	358	4,5 ± 0,4
¹¹³ Sn	1650	6,05	2253	413	3,9 ± 0,2
	1623	6,96	2203	305	3,9 ± 0,2
¹²⁵ Sb	1630	3,89	2488	242	3,9 ± 0,7

Tableau 6.a. - Eléments normaux de la série de l'Argent dans le Nickel.

Isotope	T (k)	t(Sx10 ⁵)	J(A/cm ²)	X _m (μ)	Z**
⁵⁸ Co	1650	15,50	2208	77	2 ± 0,5
	1650	7,42	2316	64	2,3 ± 0,5
	1637	13,80	2098	59	2,1 ± 0,5
⁵⁹ Fe	1630	12,90	2126	459	3,1 ± 0,5
	1630	12,75	2274	521	2,7 ± 0,5
⁵⁴ Mn	1650	6,07	2100	236	2,4 ± 0,2

Tableau 6.b. - Eléments de la première série de transition dans le Nickel.

Soluté	T (°C)	z^{**}	Méthode expérimentale	Réf.
Ni	1190	- 5	Marques superficielles	WEVER (1958)
	1385	- 1,5	"	"
	1000-1400	- 3,5	Traceur	HERING et WEVER (1967)
	1000-1400	-4,5 → -3,1	"	FRANTSEVICH (1971)
H	447 — 625	0,61 → 0,53		ORIANI et GONZALES (1967)
D	482 — 645	0,76 → 0,67		"
C	—	> 0	—	KOVENSKII (1963)
Mo(8%)	1000-1400	1,71 — 1,31	Traceur	FRANTSEVICH (1971)

Tableau 7. - Electromigration dans le Nickel (autres laboratoires)

diffusion d'interstitiels (Tableau 7). Notons toutefois que pour un alliage substitutionnel Ni-8% Mo, Frantsevich et col (1971) ont obtenu également une valence efficace positive pour le Molybdène.

III. - DISCUSSION ET INTERPRETATION.

III.1. Electromigration dans le Cuivre.

a) - Variation de la valence efficace avec la température.

⊕ L'expression de la valence efficace pour la diffusion substitutionnelle (paragraphe B.III.4) indique que le produit (ρZ^*) doit être indépendant de la température. Nous mesurons en fait la valence efficace apparente qui diffère de Z^* par le terme de "vent de lacunes" dépendant de la température ; nous verrons que cette correction est faible pour les impuretés normales de forte valence dans le Cuivre.

Nous avons porté dans le tableau (8) les variations du produit (ρZ^{**}) en fonction de la température pour le système Cu-¹²⁵Sb. Compte tenu des erreurs expérimentales et du faible éventail de température exploré, il est difficile de vérifier que ρZ^{**} est indépendant de T.

⊕⊕ Si $\bar{v}_B$ est la vitesse d'entraînement du soluté, d'après (A.6) :

$$\frac{\bar{v}_B}{J} = \frac{Z^{**}_B D_{B*}^A e \rho}{k T} \quad (C.4)$$

La variation exponentielle du coefficient de diffusion avec la température domine les variations de Z^{**}/kT et ρ et la courbe donnant $\ln \frac{\bar{v}_B}{J}$ en fonction de $1/T$ est une droite de pente $-\frac{Q}{R}$ (fig. 18).

La valeur de Q ainsi obtenue :

$$Q(\text{Sb}) = 41 \text{ kcal/mole}$$

est en bon accord avec l'énergie d'activation mesurée dans les expériences de diffusion classiques :

$$Q(\text{Sb}) = 42 \text{ kcal/mole} \quad (\text{Inman et Barr, 1960})$$

T (k)	1122	1779	1200	1222	1244	1257
$Z^{**}\rho$ ($\mu\Omega\text{cm}$)	336-430	420-512	360-430	330-380	430-560	355-410

Tableau 8. - Variations de $Z^{**}\rho$ avec la température pour le système Cu - Sb.

Soluté	Ag	Cd	In	Sn	Sb
ρ_i ($\mu\Omega\text{cm/at.}\%$) dans <u>Cu</u>	0,14	0,21	1,1	2,85	5,45
ρ_i ($\mu\Omega\text{cm/at.}\%$) dans <u>Ag</u>	—	0,38	1,78	4,32	7,26

Tableau 9. - Résistivité spécifique d'impuretés dans le Cuivre et l'Argent d'après Linde (1932).

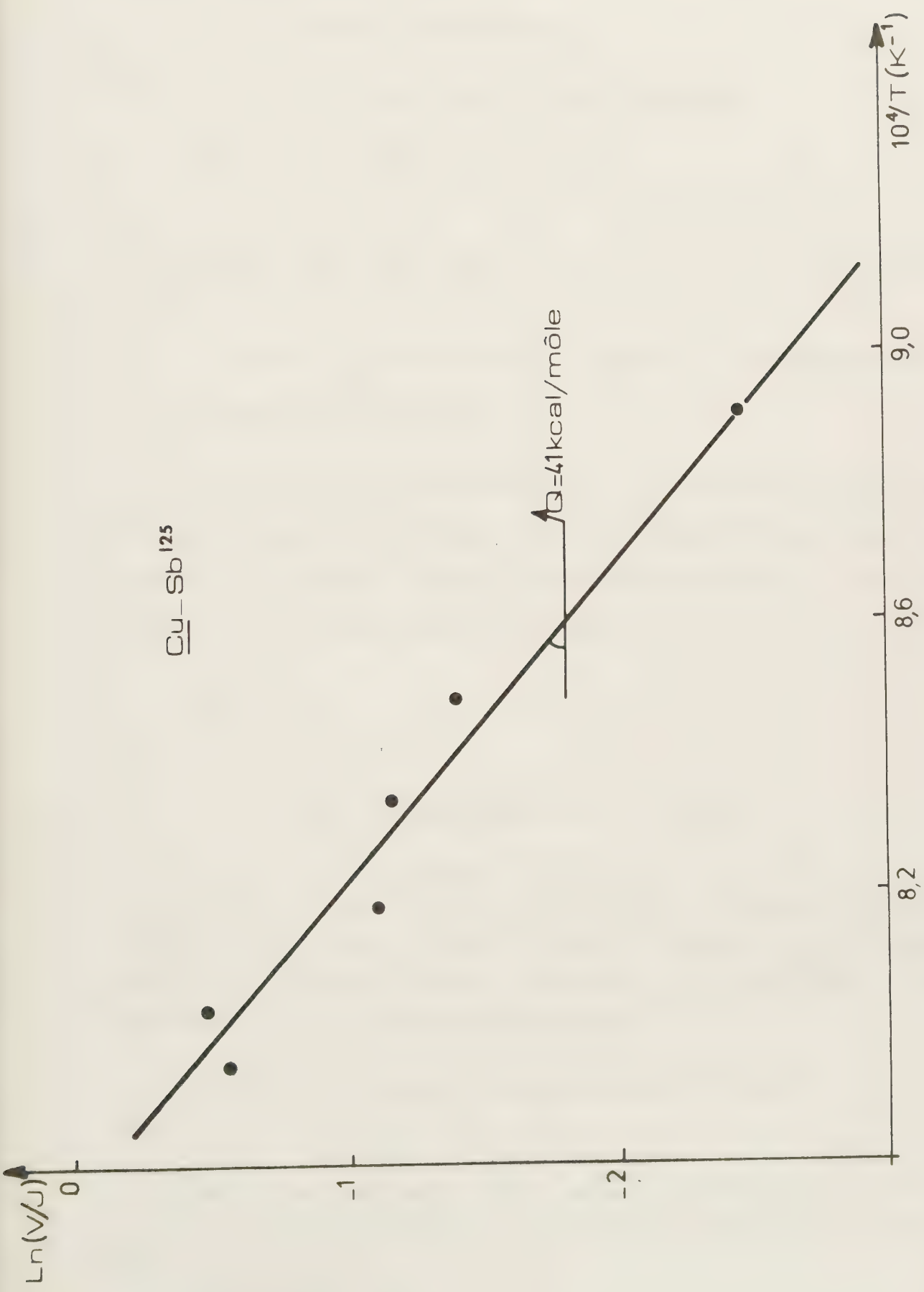


Fig. 18. — Variations de $\ln(V/J)$ en fonction de $1/T$ pour $\overline{\text{Cu-Sb}}$.

b) - Effet de vent de lacunes.

La correction de vent de lacunes (paragraphe A.II) :

$$Z_{B}^{**} - Z_{B}^{*} = \frac{L_{AB}}{L_{BB}} Z_{A}^{*} \quad (C.5)$$

a été étudiée par Doan (1970) dans le cas de la structure c.f.c. en partant de la théorie cinétique de Manning (1968).

Le rapport $\frac{L_{AB}}{L_{BB}}$ est fonction des rapports des fréquences de saut $\frac{W_3}{W_1}$ et $\frac{W_0}{W_4}$ définies par la figure 19.

La figure 20 donne les variations de $\frac{L_{AB}}{L_{BB}}$ en fonction de $\frac{W_3}{W_1}$ pour différentes valeurs de $\frac{W_0}{W_4}$ (Doan, 1970). Une évaluation de ces rapports et la mesure de Z_{A}^{*} permet de calculer la correction donnée par (C.5). Nous utilisons pour Z_{A}^{*} la valeur obtenue par Grimme (1971) :

$$Z_{Cu}^{*} = - 8$$

α) - Eléments normaux dans le Cuivre.

Pour les éléments normaux dans le Cuivre le rapport W_3/W_1 varie entre 0,4 et 1 et le rapport W_0/W_4 est voisin de 1 (Rothman et Peterson, 1967-1970; Schoen, 1958). D'après la figure 20, le rapport L_{AB}/L_{BB} est alors inférieur à 0,3 en valeur absolue. La correction de vent de lacunes est donc inférieure à 2,4 et ne devient notable que pour Ag et Cd.

β) - Eléments de transition dans le Cuivre.

Les rapports de fréquences de saut pour le système Cu - Fe ont été déduits des expériences d'effet isotopique (Mullen, 1961) et des variations du coefficient de diffusion en fonction de la concentration (Bocquet, 1972) :

$$W_3/W_1 \sim 0,04$$

$$W_0/W_4 \sim 6 \text{ à } 7$$

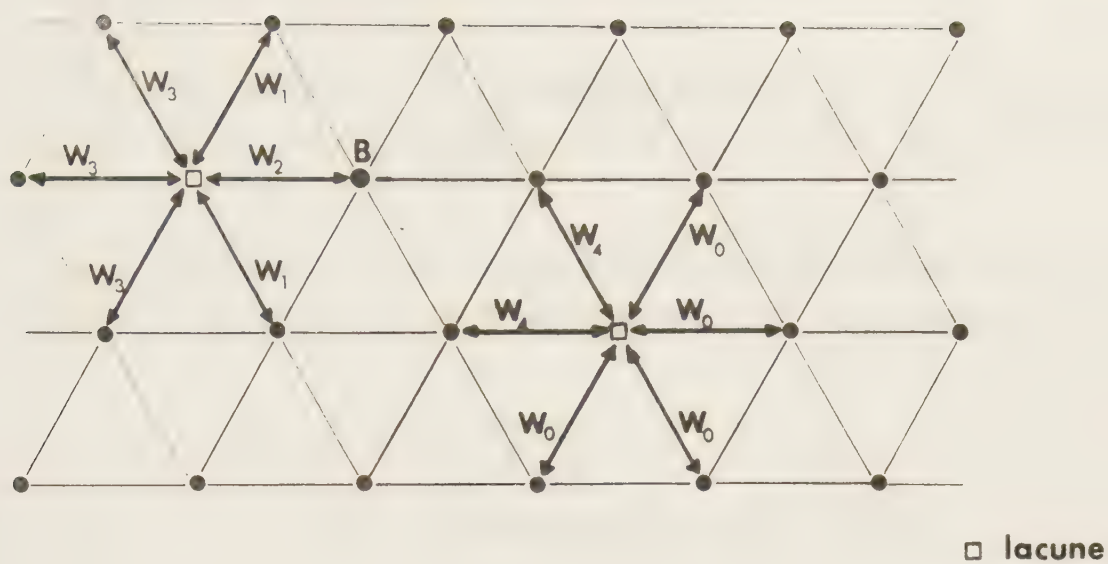


Fig. 19. — Définitions des fréquences de sauts.

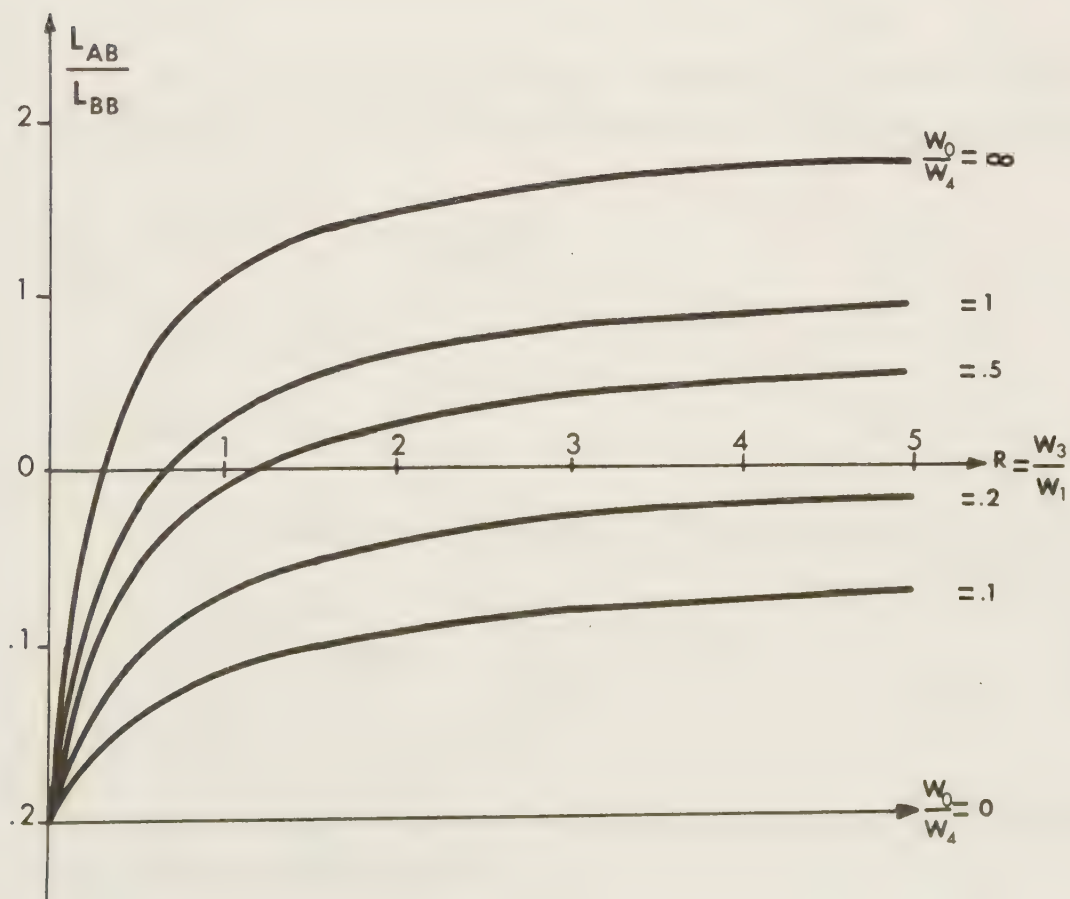


Fig. 20. — Variations de L_{AB}/L_{BB} en fonction de w_3/w_1 pour différentes valeurs de w_0/w_4 d'après DOAN (1970)

La valeur de L_{AB}/L_{BB} correspondante se situe entre -1,5 et -2 et la correction de vent de lacunes est de l'ordre de -14. Pour le Fer, $Z^{**} = -59$ et la correction est importante.

Nous ne disposons pas des résultats expérimentaux nécessaires pour l'évaluation de cette correction pour le Cobalt et le Manganèse.

c) - Effet de valence.

α) - Eléments normaux dans le Cuivre.

Quand on néglige l'effet des polarisations des lacunes proches, la différence de valence efficace entre une impureté et la matrice est donnée dans le modèle de B.F. par l'expression suivante (cf. tableau 1) :

$$-(Z_B^* - Z_A^*)_{B.F.} = \frac{100}{\rho} \frac{z_A}{2} [\Delta\rho^{(z_B - z_A)} + \Delta\rho^{(z_B)} - \Delta\rho^{(z_A)}] \quad (C.6)$$

Dans l'approximation de Born, l'excès de résistivité est proportionnel à la différence de valence entre l'impureté et la matrice élevée au carré :

$$\begin{aligned} \Delta\rho^{(z_B - z_A)} &= \alpha (z_B - z_A)^2 \\ \Delta\rho^{(z_B)} &= \alpha z_B^2 \\ \Delta\rho^{(z_A)} &= \alpha z_A^2 \end{aligned} \quad (C.7)$$

Pour une matrice monovalente, (C.6) peut alors s'écrire :

$$-(Z_B^* - Z_A^*)_{B.F.} = \frac{100\alpha}{\rho} z(z + 1) \quad (C.8)$$

où $z = z_B - z_A$

Dans le modèle que nous avons utilisé pour décrire l'électromigration d'un substitutionnel (tableau 1) :

$$-(Z_B^* - Z_A^*) = \frac{100}{\rho} \frac{z_A}{2} \left[\frac{z_B}{z_B - z_A} \Delta\rho^{(z_B - z_A)} + \Delta\rho^{(z_B)} - \Delta\rho^{(z_A)} \right] \quad (C.9)$$

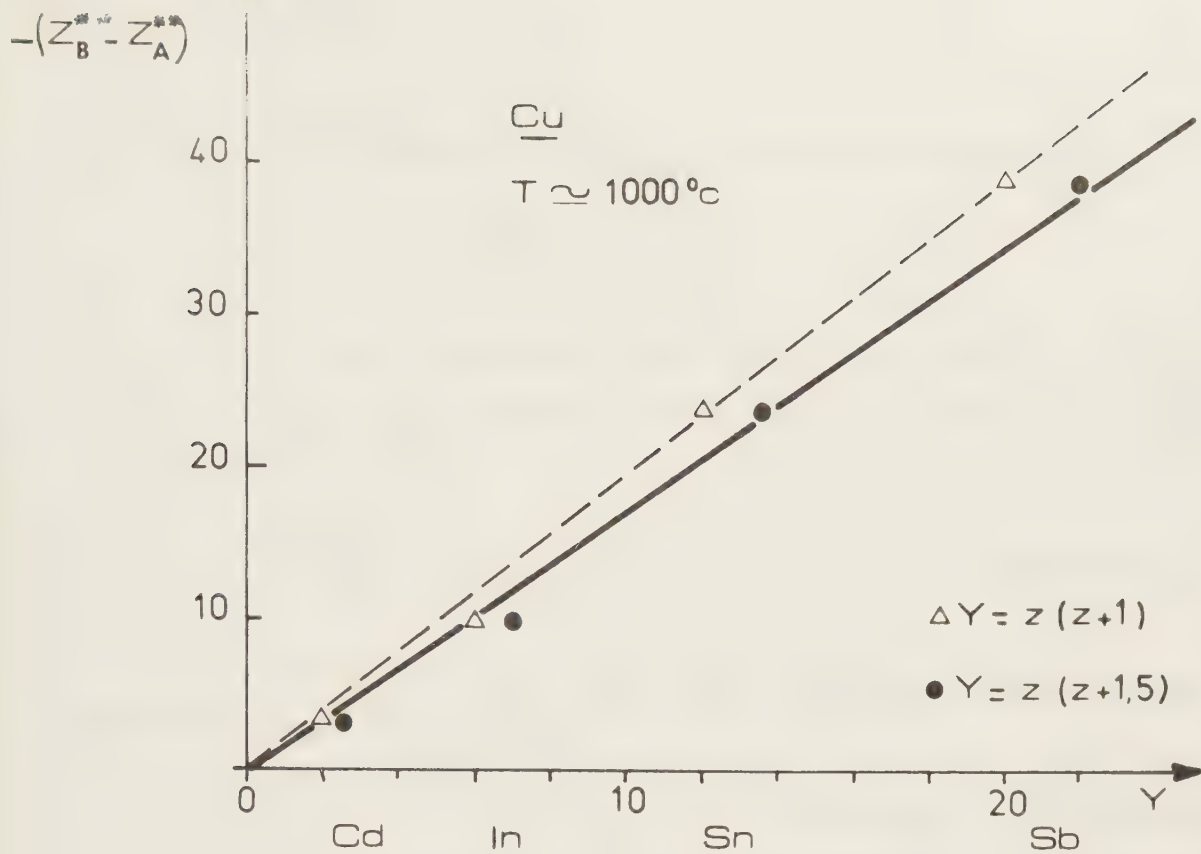


Fig. 21a. — Variations de $(Z_B^{**} - Z_A^{**})$ en fonction de $z(z+1)$ et $z(z+1,5)$ pour les impuretés normales dans le Cuivre.

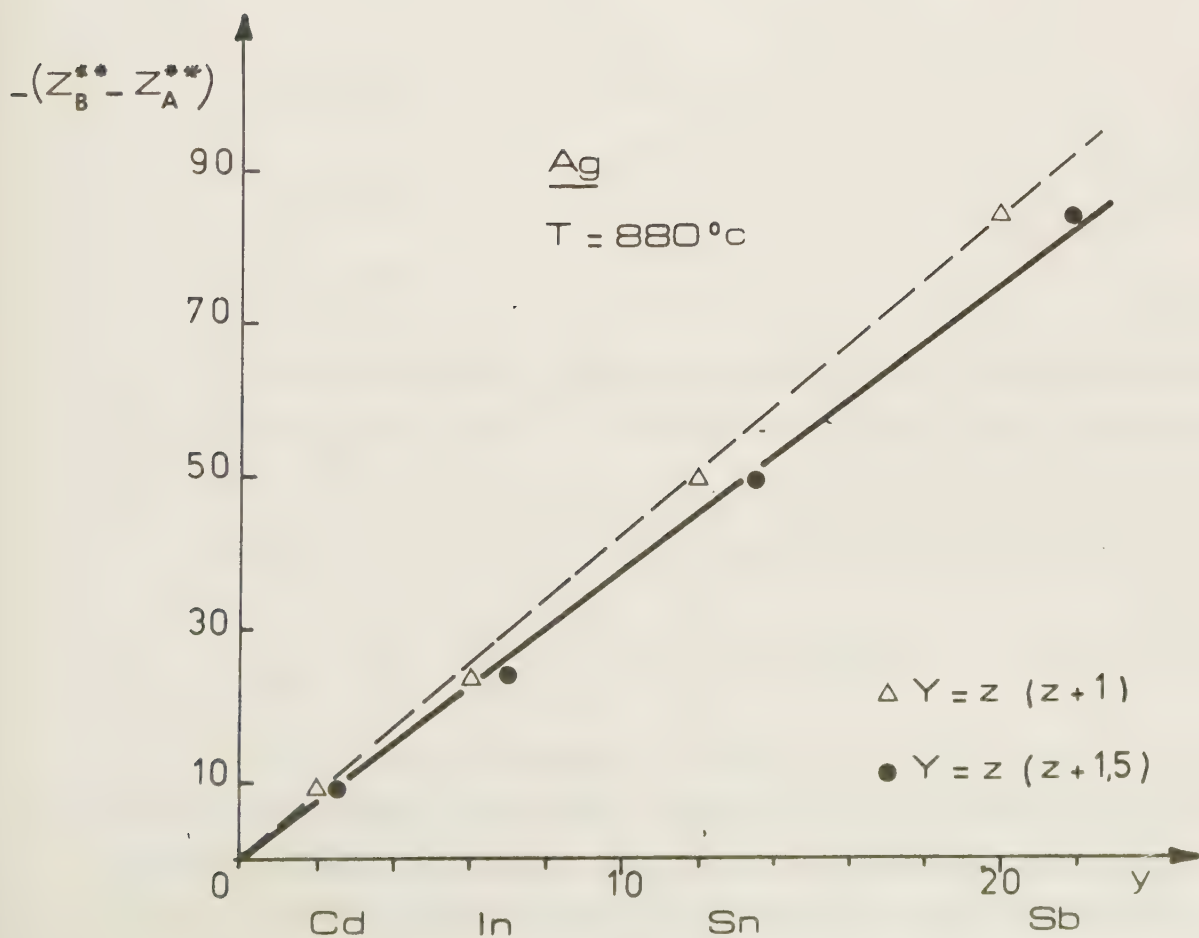


Fig. 21b. — Variations de $(Z_B^{**} - Z_A^{**})$ en fonction de $z(z+1)$ et $z(z+1,5)$ pour les impuretés normales dans l'Argent (DOAN, 1970).

soit dans l'approximation de Born, pour une matrice monovalente :

$$-(Z_B^* - Z_A^*) = \frac{100\alpha}{\rho} z(z + 1,5) \quad (C.10)$$

Nous avons confronté ces deux relations aux résultats expérimentaux dans le Cuivre et dans l'Argent (fig. 21.a.b) en utilisant les valences efficaces apparentes Z_B^{**} .

On constate un bon accord avec une variation linéaire, que l'on porte $z(z + 1)$ ou $z(z + 1,5)$ en abscisses.

Le coefficient α qui entre dans les relations C.8 et C.10 peut être déduit de la pente des droites.

Les valeurs ainsi obtenues pour le modèle de B.F. sont les suivantes :

$$(\alpha_{Cu})_{B.F.} = 0,17 \quad (\text{Guilmin, 1973}) \quad (C.11)$$

$$(\alpha_{Ag})_{B.F.} = 0,31 \quad (\text{Doan, 1970})$$

Alors que dans notre modèle :

$$\alpha_{Cu} = 0,155 \quad (C.12)$$

$$\alpha_{Ag} = 0,28$$

Ces valeurs peuvent être comparées à celles que l'on déduit des variations en fonction de $(Z_B - 1)^2$ de la résistivité spécifique d'impureté mesurée par Linde (1932) :

$$\alpha_{Cu} = 0,32 \quad (\text{fig. 22}) \quad (C.13)$$

$$\alpha_{Ag} = 0,45 \quad (\text{Doan, 1970})$$

Pour le Cuivre comme pour l'Argent, ces valeurs sont plus fortes que celles que l'on peut déduire des expériences d'électromigration quel que soit le modèle utilisé. Notons que les valeurs de α obtenues reposent sur l'utilisation de l'approximation de Born (C.7) qui n'est justifiée que pour une faible

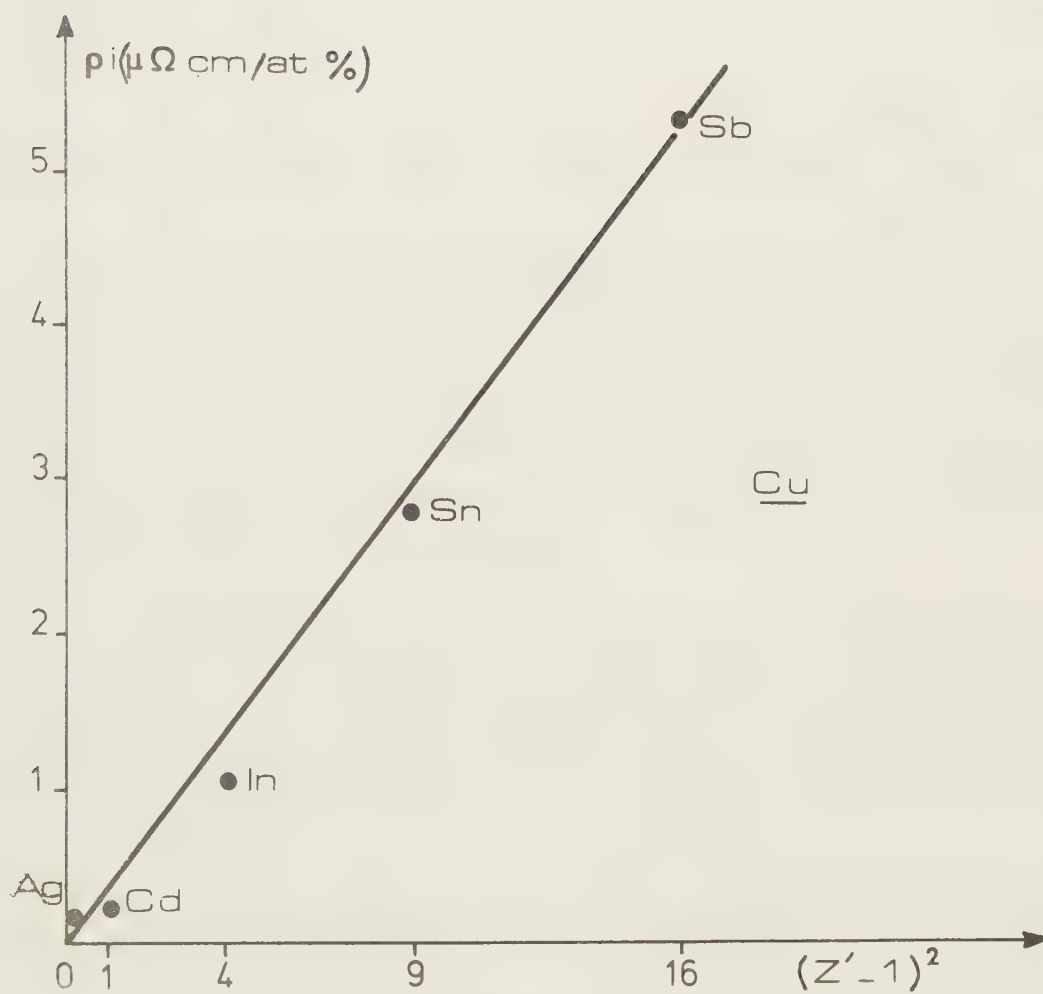


Fig. 22. — Variations de la résistivité spécifique d'impuretés normales dans le Cuivre en fonction du carré de la différence de valence avec la matrice (LINDE, 1932)

différence de valence avec la matrice. C'est de plus dans le domaine des faibles z que la correction mal connue de vent de lacunes intervient notablement.

Partant des expressions théoriques de Z_B^* pour les différents modèles (tableau 1), nous l'avons calculée en supposant qu'en position de col la résistivité d'une impureté de valence z_B dans une matrice de valence z_A est identique à la résistivité en position stable de l'impureté substitutionnelle de valence $(z_A + z_B)$ de la même ligne de la classification périodique dans la même matrice (Gerl, 1971).

Ceci suppose par exemple que l'Indium en position de col a même structure électronique que l'Etain en position stable dans le Cuivre.

Nous utilisons les résistivités spécifiques d'impuretés mesurées par Linde (1932) (Tableau 9). Ne disposant pas de valeurs expérimentales pour la résistivité spécifique de Te nous avons supposé que l'Antimoine a même résistivité spécifique en position de col qu'en position stable. En effet, d'après Coqblin et col. (1967), l'apparition d'un état lié virtuel "sp" entraîne un maximum de résistivité pour Sb et Te ; les résistivités spécifiques de Te et Sb sont donc du même ordre de grandeur.

Les valeurs de Z_B^* ainsi calculées sont données dans les tableaux (10.a.b). Elles sont comparées aux valeurs expérimentales de la valence efficace apparente Z_B^{**} . Nous avons également reporté les valeurs de Z_B^* pour Cd, In et Sb dans l'Argent déduites par Ho (1974) des résultats expérimentaux de Doan (1970) après correction de vent de lacunes.

Les valeurs obtenues en utilisant le modèle de Fiks sont généralement beaucoup plus fortes que les valeurs expérimentales.

La modification apportée par notre modèle pour la force en position stable est faible pour une matrice monovalente et nos résultats sont voisins de ceux obtenus avec le modèle de B.F.

Les valeurs calculées sont supérieures aux valeurs expérimentales de Z_B^{**} pour les impuretés de forte valence alors qu'elles leur sont inférieures pour les faibles valences.

D'autre part, les valeurs corrigées obtenues par Ho pour l'électromigration dans l'Argent sont en bon accord avec nos valeurs calculées.

Soluté	Ag	Cd	In	Sn	Sb
Z_B^{**} (exp.)	-6	-9	-16	-30	-45
Z_B^* (présent modèle)	—	-8,3	-24,5	-50	-67
Z_B^* (B.F.)	-0,9	-6,1	-20,5	-44	-58
Z_B^* (F.)	-1,3	-10	-28	-55	-54

Tableau 10.a. - Z_B^* dans le Cuivre pour les différents modèles.

Soluté	Ag	Cd	In	Sn	Sb
Z_B^{**} (exp.)	-12	-20	-36	-61	-96
Z_B^* (H0, 1974)	—	-29	-49	—	-115
Z_B^* (présent modèle)	—	-17	-46	-86	-108
Z_B^* (B.F.)	-1,5	-13,3	-39,5	-76	-95
Z_B^* (F.)	-4	-21	-54	-92	-91

Tableau 10.b. - Z_B^* dans l'Argent pour les différents modèles.

Compte-tenu des incertitudes sur les valeurs expérimentales et sur les corrections de vent de lacunes, l'accord avec ces deux modèles est satisfaisant et l'hypothèse relative à la structure électronique de l'impureté en position de col semble justifiée *a-posteriori*.

(β) - Éléments de transition dans le Cuivre.

Pour les éléments de transition l'utilisation de l'approximation de Born est exclue ; l'état lié virtuel 3d constitue une forte perturbation pour les électrons de conduction (Friedel, 1956).

Partant de la formule de Kubo établie au paragraphe (B.III) nous avons pu montrer, en utilisant le hamiltonien d'Anderson (1961), que la force de friction sur l'ensemble du défaut substitutionnel est reliée à la résistivité spécifique d'impureté par l'expression usuelle (Turban, 1974)

L'étude des impuretés normales ayant montré que la correction introduite par la superposition lacune - impureté est faible pour une matrice monovalente, nous utilisons le modèle de B.F. pour analyser les résultats expérimentaux. En négligeant l'effet de la lacune proche, la valence efficace Z_B^* s'écrit :

$$Z_B^* = - z_A \frac{100}{\rho} \frac{\bar{\rho}}{2}$$

avec

$$\bar{\rho} = \Delta\rho \text{ (stable)} + \Delta\rho \text{ (col)}$$

Négligeant dans un premier temps la correction de vent de lacunes, on peut déduire $\bar{\rho}$ de la valence efficace apparente Z_B^{**} . En retranchant de $\bar{\rho}$ la résistivité spécifique d'impureté $\Delta\rho \text{ (stable)}$ mesurée par Linde, la valeur de $\Delta\rho \text{ (col)}$ obtenue est inférieure ou égale à zéro (Tableaux 11.a.b). Ce résultat peu satisfaisant peut s'expliquer de deux façons :

- Comme nous l'avons vu précédemment pour le système Cu - Fe l'assimilation de la valence efficace apparente Z_B^{**} à la valence efficace vraie Z_B^* n'est absolument plus justifiée pour les impuretés de transition. Dans le cas du Fer, la correction est négative et conduit donc à une augmentation de $\Delta\rho \text{ (col)}$.

- D'autre part la résistivité spécifique des impuretés de transition dépend de la température et les valeurs de Linde obtenues à température ambiante ne sont plus utilisables ici.

Soluté	Ni	Co	Fe	Mn
ρ_i (Linde) $\mu\Omega\text{cm/at.}\%$	1,25	6,4	9,3	2,83
ρ_i (Dom.et Christ.) $\mu\Omega\text{cm/at.}\%$	$\sim 1,2$	$\sim 6,0$	$\sim 6,3$	$\sim 2,0$

Tableau 11.a. - Résistivité spécifique des impuretés de transition dans le Cuivre.

Soluté	T (k)	Z_{B}^{**}	Z_{B}^*	$\bar{\rho}$ ($\mu\Omega\text{cm/at.}\%$)	$\Delta\rho$ (col) B.F. ($\mu\Omega\text{cm/at.}\%$)
Co	1288	-34 ± 3	—	$6,0 \pm 0,6$	~ 0
Fe	1291	-59 ± 5	—	$10,7 \pm 1,1$	4,4
		—	-73 ± 7	$13,4 \pm 1,4$	7,1
Mn	1288	-11 ± 1		$1,65 \pm 0,2$	< 0

Tableau 11.b. - Résistivité en position de col pour les impuretés de transition.

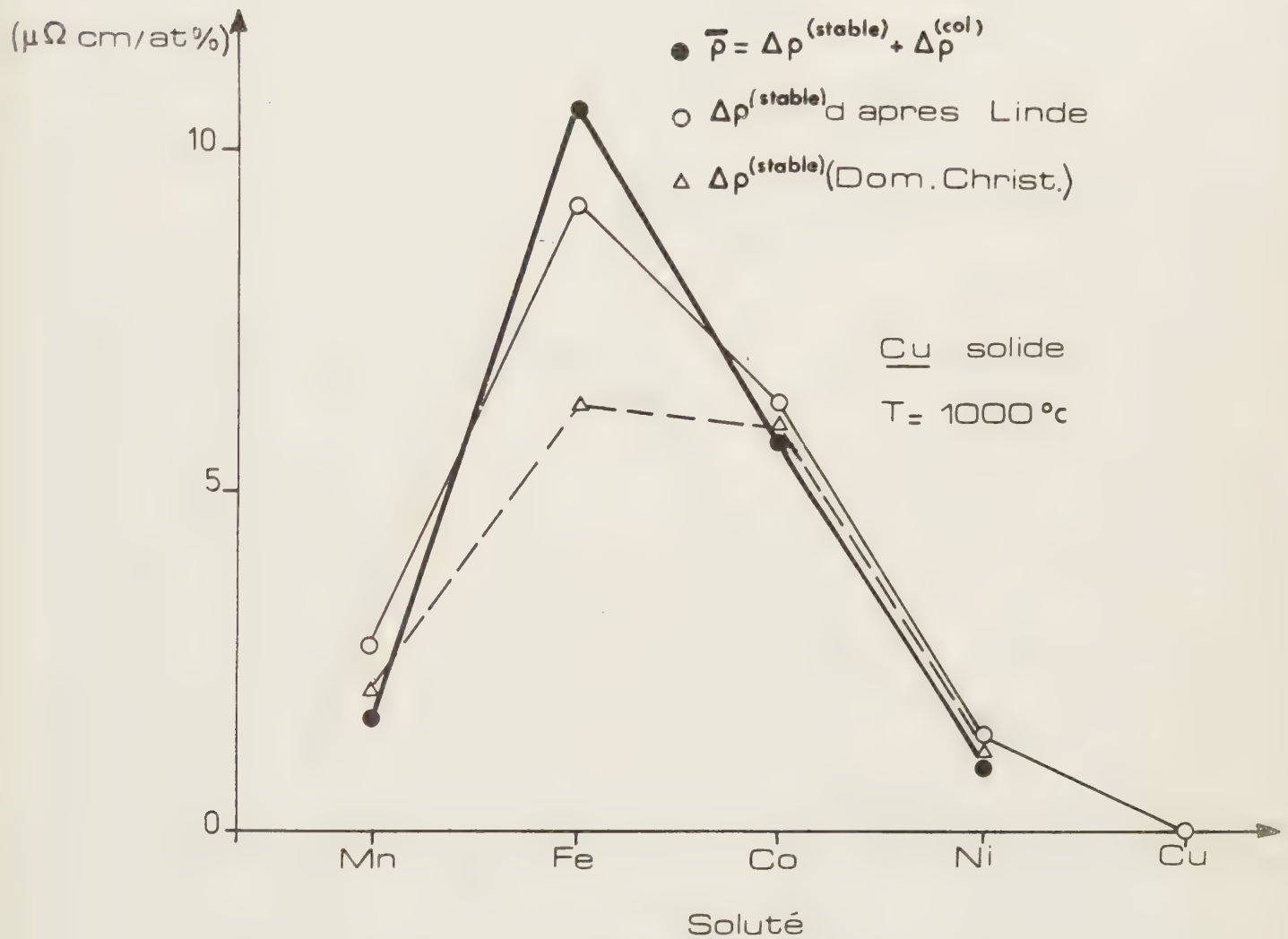


Fig. 23a. – Variations de $\bar{\rho}$ d'après le modèle de Bosvieux et Friedel pour des impuretés de transition dans le Cuivre sans correction de vent de lacunes.

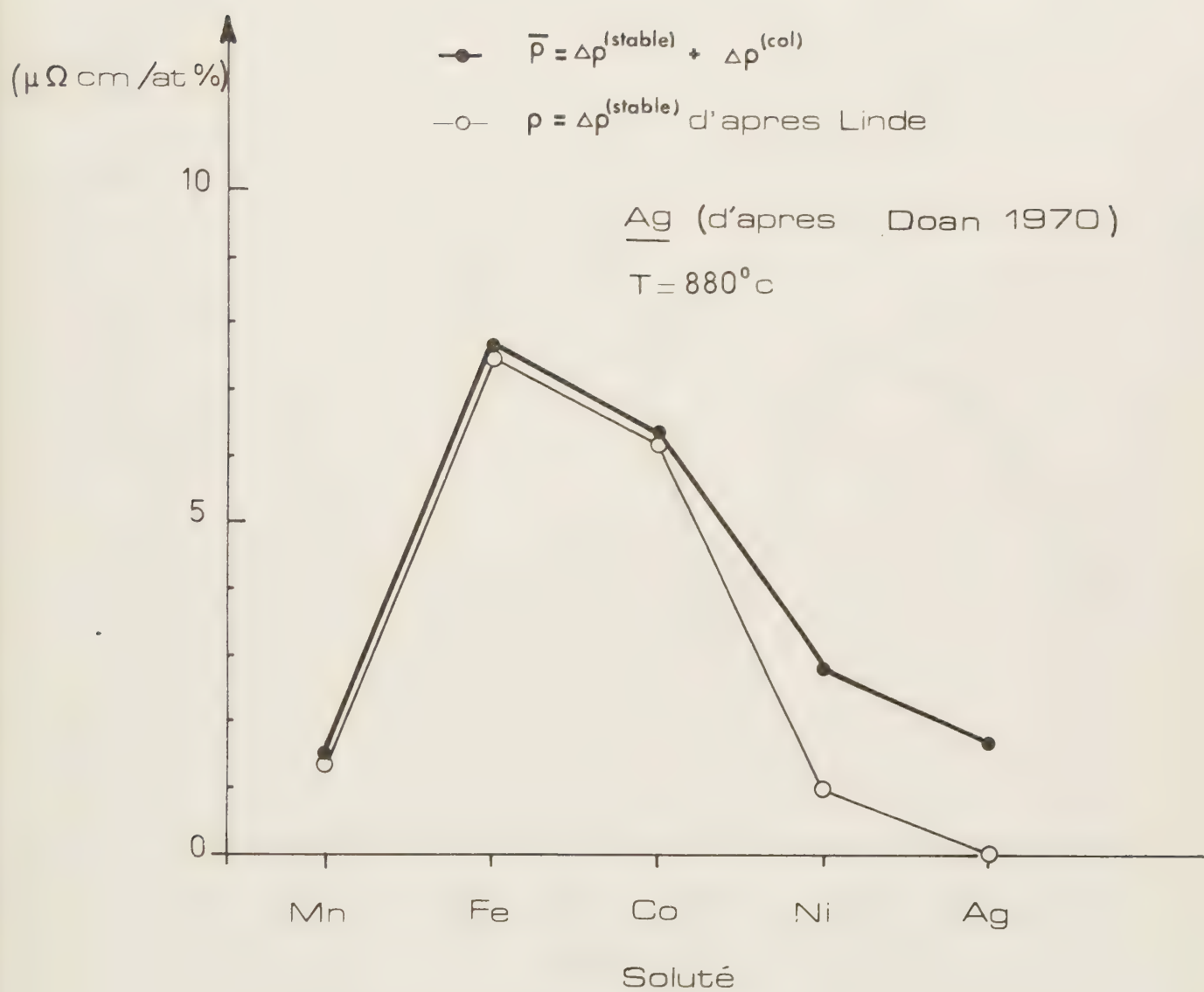


Fig. 23b. — Variations de $\bar{\rho}$ d'après le modèle de Bosvieux et Friedel pour des impuretés de transition dans l'Argent sans correction de vent de lacunes.

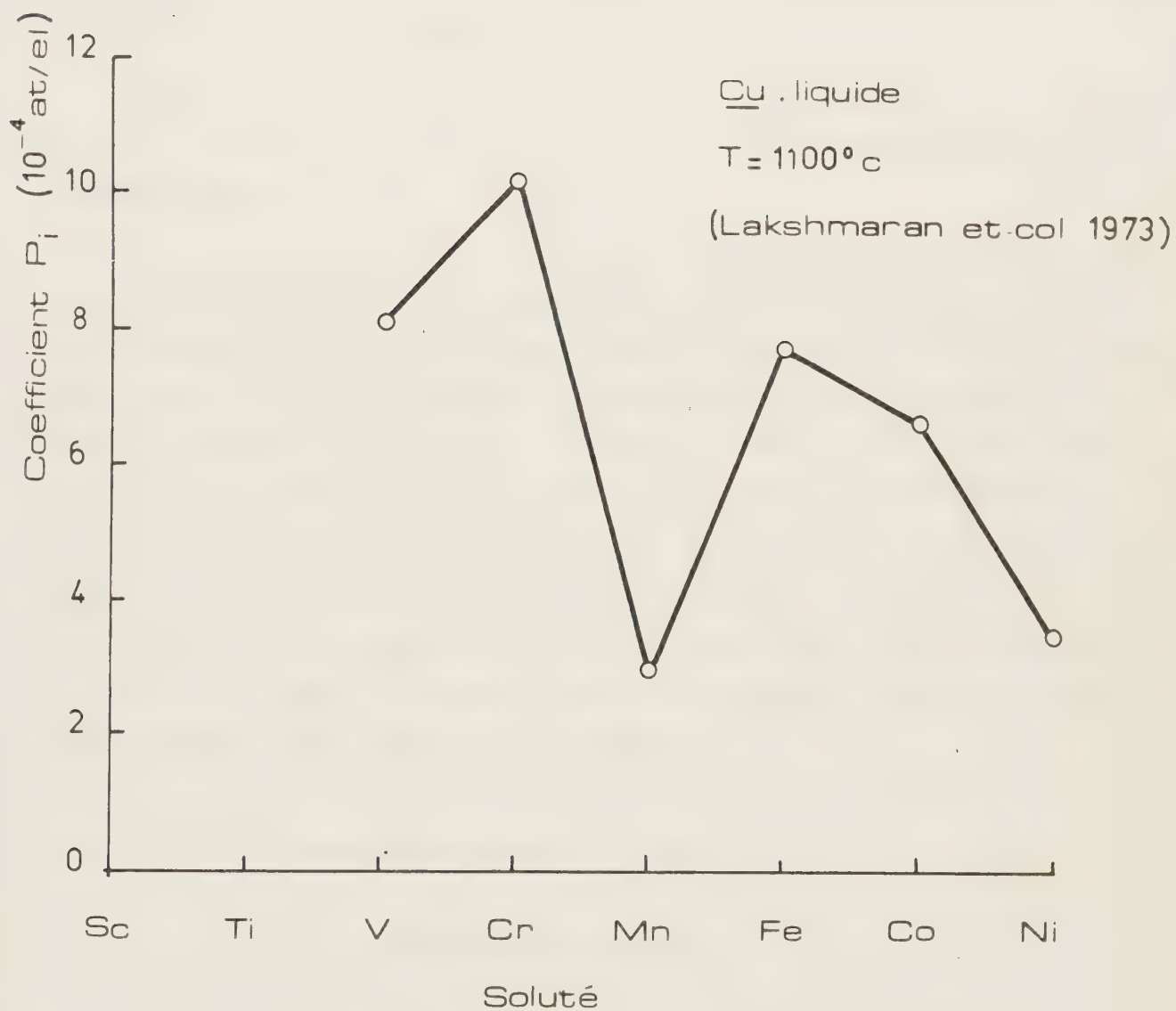


Fig. 24. – Electromigration d'impuretés de transition dans le Cuivre liquide
(d'après LAKSHMANAN et col., 1973).

Le tableau (11.a) donne les valeurs obtenues à haute température dans le Cuivre par Domenicali et Christenson (1961).

Les valeurs de $\Delta\varphi^{(col)}$ calculées en utilisant ces valeurs sont encore beaucoup trop faibles (≤ 0 pour Cu - Co et Cu - Mn).

Dans le Cuivre comme dans l'Argent (fig. 23.a.b), il est donc nécessaire de tenir compte de la correction de vent de lacunes pour obtenir des résultats cohérents.

Pour le système Cu - Fe la valeur de $\Delta\varphi^{(col)}$ obtenue après correction de vent de lacunes est peu différente de $\Delta\varphi^{(stable)}$ (Tableau 11.b). Ceci semble indiquer que la structure électronique des impuretés de transition varie peu au cours du saut de diffusion. Les expériences d'électromigration dans Cu liquide (Lakshmanan et col., 1973) confirment ce point. On constate en effet sur la figure 24 que la structure à deux pics caractéristique du passage des états liés virtuels au niveau de Fermi pour les deux directions de spin est nettement apparente et très proche de celle obtenue pour la résistivité en position stable dans le solide. Si l'environnement immédiat d'une impureté de transition influait notablement sur sa structure électronique (position et largeur de l'état lié virtuel) on pourrait au contraire escompter une atténuation de cette structure à deux pics, dans Cu liquide.

III.2. Electromigration dans le Nickel.

a) - Force électrostatique directe.

Dans une matrice de transition la densité d'états au niveau de Fermi est beaucoup plus forte pour la bande "d" que pour la bande "s" et l'écran d'un défaut est essentiellement constitué par les électrons "d".

Le temps de réponse des électrons "d" à la perturbation due à une impureté en mouvement est de l'ordre de $\hbar/D$ ($\sim 10^{-15}$ s) où D est la largeur de la bande "d" alors que le temps de saut de diffusion est de l'ordre de 10^{-13} s. On peut donc considérer que l'écran suit adiabatiquement le mouvement de l'ion, et comme dans le cas d'une matrice normale, le courant d'écran compensant le courant ionique, la force électrostatique directe est nulle.

b) - Force de friction.

L'expression classique (B.II.4) de la force de friction s'écrit dans ce cas :

$$\vec{F}_f = - \frac{1}{|e|} \left[\left. \frac{|m_s^*|}{\tau_s^i} \right|_{E_F} \vec{j}_s - \left. \frac{|m_d^*|}{\tau_d^i} \right|_{E_F} \vec{j}_d \right] \quad (C.14)$$

Partant du spectre de phonons expérimental et de la structure de bande du Nickel, Hasegawa et col. (1965) ont calculé la conductivité électrique du Nickel dans l'état paramagnétique. A 1000 K la valeur obtenue est trois fois plus forte que la valeur expérimentale ; on peut toutefois tirer de leur étude une estimation du rapport des densités de courant dans les deux bandes :

$$j_s/j_d \sim 10 ,$$

ainsi que le rapport des masses effectives moyennes au niveau de Fermi :

$$|m_s^*| / |m_d^*| \sim 0,2$$

Suivant les valeurs des temps de relaxation τ_s^i et τ_d^i (plus exactement de leur moyenne sur le saut de diffusion) la valence efficace peut, d'après (C.14) être positive, négative ou nulle.

Si les mesures de résistivité permettent en principe d'obtenir des informations sur la valeur de τ_s^i en position stable, la bande s contribuant pour l'essentiel à la conductivité, la valeur moyenne de τ_d^i et la valeur de τ_s^i en position de col ne peuvent qu'être estimées théoriquement.

Dans le cas des impuretés de transition la perturbation introduite est localisée sur le site de l'impureté et l'utilisation de la règle de Friedel permet de déterminer V_{dd} , élément matriciel diagonal du potentiel perturbateur pour la bande "d" (Gomès, 1966). L'élément V_{sd} peut être déduit des mesures de résistivité spécifique d'impuretés à haute température. Pour les impuretés normales la situation est plus complexe ; la perturbation n'est plus localisée sur le site de l'impureté mais s'étend sur les premiers voisins dès que les trous "d" ont été repoussés du site de l'impureté. D'après Hodges et col. (1966)

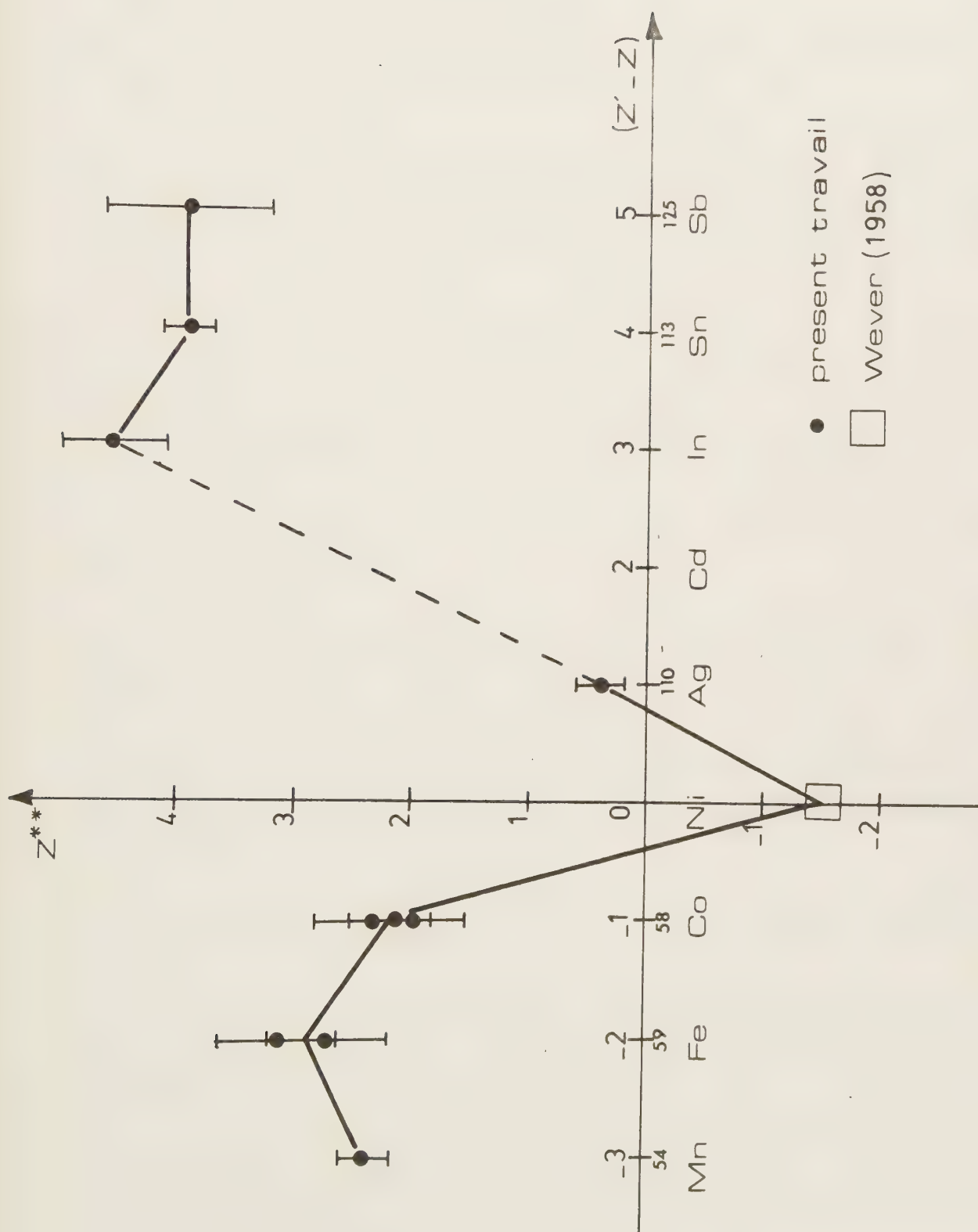


Fig. 25. — Effet de valence sur l'électromigration d'impuretés dans le Nickel.

le Nickel paramagnétique contient 1,2 trous "d" par atome et par conséquent, la perturbation s'étend sur les premiers voisins pour les impuretés normales de valence supérieure à 1. Le calcul de la structure électronique du défaut est alors beaucoup plus complexe (Demangeat et Gautier, 1970).

La précision que l'on peut espérer obtenir par de telles évaluations et l'incertitude sur les paramètres caractérisant la matrice dans l'état paramagnétique ne permettent pas de tirer de nos résultats expérimentaux des conclusions sur la structure électronique des impuretés en position de col.

Une difficulté supplémentaire provient du terme de vent de lacunes. Cette correction peut être importante puisque la valence efficace du Nickel pur mesurée par Hering et Wever (1967) ou Wever (1958) se situe entre -1,5 et -3,5, du même ordre de grandeur que les valences efficaces apparentes obtenues dans cette étude pour l'hétérodiffusion d'impuretés substitutionnelles.

Notons toutefois que cette correction n'intervient pas pour l'électromigration d'interstitiels.

Pour les systèmes Ni - H, Ni - D (Oriani et Gonzales, 1967) et Ni - C (Kovenskiï, 1963), le transport de matière est alors dirigé vers la cathode.

La valence efficace positive obtenue pour les impuretés substitutionnelles peut donc être interprétée comme résultant d'un transfert de quantité de mouvement dominant dans la bande "d". L'effet de valence serait alors uniquement dû aux variations du rapport $\frac{\sigma_s^i}{\sigma_d^i}$.

Une détermination expérimentale du rapport L_{AB}/L_{BB} est nécessaire pour confirmer ou infirmer cette interprétation.

Une autre voie d'approche pour lever l'indétermination est actuellement utilisée dans le laboratoire. Elle consiste à étudier les variations de la valence efficace de l'Etain dans les alliages $Ni_{(x)}Cu_{(1-x)}$. Les mesures magnétiques ont montré que la structure électronique de cet alliage s'interprète bien dans le modèle des bandes rigides. Les variations de Z_{Sn}^* en fonction du remplissage de la bande "d" du Nickel devraient apporter des informations sur l'importance de la contribution d'origine "d" à la valence efficace.

III.3. Electromigration dans l'Aluminium.

Dans notre modèle la force de friction sur l'impureté en position stable est proportionnelle à $z_B(z_B - z_A)$ dans l'approximation de Born. Dans le cas d'impuretés situées à droite de la matrice dans la classification périodique cette force est de même signe que dans le modèle de B.F. ; par contre pour des impuretés à gauche la contribution de la position stable à la valence efficace est de signe contraire à celle de la position de col. Si la résistivité en position stable est du même ordre qu'en position de col, on peut attendre une forte déviation entre les deux modèles.

Les expériences d'électromigration d'impuretés normales dans l'Aluminium (Limoge, 1973 ; Hehenkamp, 1966) se prêtent à une telle confrontation (Tableau 12).

Nous analysons uniquement les résultats obtenus dans les systèmes Al - Cu, Al - Zn et Al - Mg pour lesquels la correction de vent de lacunes a été effectuée (Ho, 1974).

Tous ces solutés ont une valence inférieure à celle de la matrice et dans notre modèle :

$$Z_B^* = - z_A \frac{100}{\rho} \frac{1}{2} \left[- \frac{z_B}{z_A - z_B} \Delta \rho^{(\text{stable})} + \Delta \rho^{(\text{col})} \right]$$

alors que dans le modèle de B.F. :

$$Z_B^* = - z_A \frac{100}{\rho} \frac{1}{2} [\Delta \rho^{(\text{stable})} + \Delta \rho^{(\text{col})}]$$

Nous supposons de nouveau que pour une impureté de valence z_B $\Delta \rho^{(\text{col})}$ est égale à $\Delta \rho^{(\text{stable})}$ pour l'impureté de valence $(z_A + z_B)$ de la même ligne de la classification périodique.

Les valeurs des résistivités spécifiques ainsi obtenues sont portées sur le tableau (13). Ne disposant pas de valeurs expérimentales pour $\Delta \rho_{A_s}^{(\text{stable})}$ et $\Delta \rho_p^{(\text{stable})}$, nous avons utilisé l'approximation de Born pour les calculer :

$$\Delta \rho_{A_s}^{(\text{stable})} \sim 4 \Delta \rho_{G_e}^{(\text{stable})}$$

$$\Delta \rho_p^{(\text{stable})} \sim 4 \Delta \rho_{S_i}^{(\text{stable})}$$

Soluté	T (°C)	Z_B^{**}	$Z_B^* \quad \dagger\dagger\dagger$	$\rho_{Al} (\mu\Omega \text{ cm})$
Cu	585	$\sim 0 \quad \dagger$	-6,8	9,35
Zn	585	- 20,5 $\dagger\dagger$	-33,9	9,35
Mg	444	- 39 $\dagger\dagger$	-52,4	7,45

Tableau 12. - Valence efficace d'impuretés normales dans l'Aluminium.

$\dagger$ Limoge (1973)
 $\dagger\dagger$ Hehenkamp (1966)
 $\dagger\dagger\dagger$ Ho (1974)

Soluté	$\Delta\rho$ (stable) $\mu\Omega \text{ cm/at.}\%$	$\Delta\rho$ (col) $\mu\Omega \text{ cm/at.}\%$
Cu	0,8 $**$	0,7 $*$
Zn	0,22 $*$	2,8 $*$
Mg	0,31 $*$	2,24 $*$

Tableau 13. - Excès de résistivité d'impuretés normales dans l'Aluminium.

$*$ Fukai (1968)
 $**$ Vassel (1957)

Soluté	Z^* (Ho)	Z_B^* (présent modèle)	Z_B^* (B.F.)
Cu	-6,8	+0,8	-23
Zn	-33,9	-32	-47
Mg	-52,4	-28	-51

Tableau 14. - Valence efficace d'impuretés dans Al pour les différents modèles.

Les valences efficaces calculées sont confrontées aux valeurs corrigées de H_0 dans le tableau (14).

Notre modèle est en bon accord avec les résultats expérimentaux pour $\underline{Al} - Cu$ et $\underline{Al} - Zn$; on obtient par contre un meilleur accord avec le modèle de B.F. pour $\underline{Al} - Mg$.

Notons toutefois que l'utilisation de l'approximation de Born pour calculer $\Delta \rho_{A_{s,p}}^{(stable)}$ est discutable ; les travaux de Fukai (1968) ont montré que l'influence de la structure de bandes est importante pour la résistivité spécifique d'impuretés dans l'Aluminium. L'incertitude sur l'estimation du terme de vent de lacunes est également importante.

Il n'en demeure pas moins que l'étude de l'effet de valence pour des impuretés normales dans des matrices divalentes ou trivalentes présente un grand intérêt pour la confrontation de notre modèle à celui de Bosvieux et Friedel.

oooooo

CONCLUSION.

L'étude phénoménologique de Manning (1968) et Doan (1970) permet de définir la valence efficace en termes de flux électronique et ionique associés. Partant de cette définition nous avons montré que la contribution directe à la valence efficace est généralement nulle.

L'étude de la force de friction a été effectuée en utilisant un traitement quantique du modèle de transfert de quantité de mouvement introduit par Fiks et Huntington. Nous avons montré l'équivalence entre cette approche et le modèle de polarisation de Bosvieux et Friedel.

A l'aide de la méthode de la réponse linéaire nous avons déterminé la polarisation de charge d'écran et la force de friction à l'ordre le plus bas en potentiel d'impureté. Dans cette approximation la polarisation directe est nulle et la force de friction est donnée par l'expression semi-classique de Huntington. Après avoir établi une formule de Kubo pour la force de friction, nous avons montré la validité du théorème d'Huntington dans le cas d'une perturbation forte.

Les valences efficaces mesurées pour les impuretés normales dans le Cuivre sont en bon accord avec le modèle théorique développé dans ce travail et celui de Bosvieux et Friedel. Pour les impuretés de transition, dans le Cuivre comme dans l'Argent (Doan, 1970), il est nécessaire de tenir compte de la correction de vent de lacunes. L'étude expérimentale de l'effet de valence pour des impuretés substitutionnelles dans le Nickel semble indiquer que le signe de la valence efficace résulte de la compétition entre les bandes "s" et "d" dans le transfert de quantité de mouvement à l'impureté. Il n'est pas exclu que la correction de vent de lacunes puisse être également décisive.

ANNEXES

Soit à calculer la quantité suivante :

$$\sum_{j=1}^N \text{Tr } \rho_T B(\vec{r}_j) \quad (\text{A.1})$$

où N est le nombre d'électrons et ρ_T la matrice densité du système telle que :

$$\text{Tr } \rho_T = 1 \quad (\text{A.2})$$

Dans la base de ses états propres $|\Psi_n\rangle$, ρ_T s'écrit :

$$\rho_T = \sum_n |\Psi_n\rangle p_n \langle \Psi_n| \quad (\text{A.3})$$

où p_n est le poids statistique de l'état $|\Psi_n\rangle$ tel que d'après (A.2) :

$$\sum_n p_n = 1$$

Dans la base des états propres de $\vec{r}_j$, on a :

$$\begin{aligned} \sum_j \text{Tr } \rho_T B(\vec{r}_j) &= \sum_j \int d\vec{r}_j \langle \vec{r}_j | \rho_T | \vec{r}_j \rangle B(\vec{r}_j) \\ &= N \int d\vec{r} \langle \vec{r} | \rho_T | \vec{r} \rangle B(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Or, d'après (A.3) :

$$\langle \vec{r} | \rho_T | \vec{r} \rangle = \sum_n p_n \Psi_n^*(\vec{r}) \Psi_n(\vec{r}) = N^{-1} n(\vec{r}) \quad (\text{A.5})$$

où $n(\vec{r})$ est la densité de charge totale en $\vec{r}$.

Reportant (A.5) dans (A.4), on obtient le résultat cherché, soit :

$$\sum_j \text{Tr } \rho_T B(\vec{r}_j) = \int d\vec{r} n(\vec{r}) B(\vec{r}) \quad (\text{A.6})$$

En plus des termes subsistants dans (B.29), l'expression de $\vec{F}^f$ fait intervenir :

$$\begin{aligned} C_1 &= \int d_3 r \, n_0 \, \vec{\nabla} V_I^1(\vec{r}) \\ C_2 &= \int d_3 r \left\{ n_I^0(\vec{r}) \, \vec{\nabla} V_I^1(\vec{r}) + n_I^1(\vec{r}) \, \vec{\nabla} V_I^0(\vec{r}) \right\} \\ C_3 &= \int d_3 r \left\{ n_{L_1}^0(\vec{r}) \, \vec{\nabla} V_I^1(\vec{r}) + n_{L_1}^1 \, \vec{\nabla} V_I^0(\vec{r}) \right\} \end{aligned}$$

ainsi qu'un terme identique à C_3 pour L_2 .

La densité électronique non perturbée n^0 étant constante, C_1 s'écrit :

$$C_1 = n_0 \int d_3 r \, \vec{\nabla} V_I^1(\vec{r}) \quad (B.1)$$

En intégrant successivement chaque composante du gradient et sachant que V_I^1 s'annule à l'infini, on montre que $C_1 = 0$.

Dans C_2 , le premier terme entre crochets est équivalent à la force électrostatique $\vec{F}_{01}$ sur la charge d'écran d'impureté due à la polarisation ; le second terme correspond à la réaction de l'écran sur la charge de polarisation $\vec{F}_{10}$.

On a donc $\vec{F}_{10} = -\vec{F}_{01}$ et $C_2 = 0$.

C_3 peut encore s'écrire :

$$C_3 = \int d_3 r \, n_{L_1}^0(\vec{r}) \, \vec{\nabla} V_I^1(\vec{r}) - \int d_3 r \, n_I^0(\vec{r}) \, \vec{\nabla} V_{L_1}^1(\vec{r})$$

Sachant que n^0 et V^1 sont respectivement symétrique et antisymétrique par rapport aux centres $\vec{R}$ et $\vec{R}_1$, à la contribution en $\vec{r}$ à la première intégrale correspond la contribution au point symétrique par rapport à $(\vec{R} + \vec{R}_1)/2$ à la seconde et $C_3 = 0$.

Equation de transport.

L'équation donnant la partie diagonale de f est la suivante (B.36) :

$$-is f_k = C_k + D_k + \sum_{k' \neq k} [f_{kk'}(H'_{k'k} + V^0_{k'k}) - f_{k'k}(H'_{kk'} + V^0_{kk'})] \quad (C.1)$$

Le premier terme du développement de la partie non diagonale étant d'ordre λ^{-1} , la quantité entre crochets dans (C.1) est d'ordre zéro en λ . Les développements de C_k et D_k commencent également à l'ordre zéro en λ avec :

$$C_k^{(0)} = -i|e|\vec{E} \frac{\partial p_k^0}{\partial \vec{k}}$$

$$D_k^{(1)} = \sum_{k' \neq k} [p_{kk'}^{(1)} v_{k'k}^1 - v_{kk'}^1 p_{k'k}^{(1)}] \quad (C.2)$$

$p^{(1)}$ est donné par l'expression (B.42) dans le texte.

En utilisant les propriétés de symétrie de V^0 et V^1 :

$$V_{kk'}^0 = V_{k'k}^0$$

$$V_{kk'}^1 = -V_{k'k}^1$$

$D_k^{(1)}$ peut s'écrire :

$$D_k^{(1)} = 2 \sum_{k' \neq k} \frac{p_k^0 - p_{k'}^0}{\omega_{kk'}} (V_{kk'}^0 + H'_{kk'}) v_{k'k}^1 \quad (C.3)$$

De même, en utilisant (B.39), le terme entre crochets dans (C.1) devient :

$$2i\pi \sum_{k' \neq k} |H'_{kk'} + V_{kk'}^0|^2 (f_k - f_{k'}) \delta(\omega_{kk'}) - 2 \sum_{k' \neq k} \mathcal{P} \frac{p_k^0 - p_{k'}^0}{\omega_{kk'}} (V_{kk'}^0 + H'_{kk'}) v_{k'k}^1 \quad (C.4)$$

où l'on a utilisé l'identité suivante :

$$\frac{1}{\omega_{kk'} - i\epsilon} = \mathcal{P} \frac{1}{\omega_{kk'}} + i\pi \delta(\omega_{kk'})$$

Le second terme de (C.4) est égal et opposé à $D_k^{(1)}$ donné par (C.3) ; en effet la notation partie principale dans (C.4) peut être éliminée car

$$\lim_{\omega_{kk'} \rightarrow 0} \frac{\rho_k^0 - \rho_{k'}^0}{\omega_{kk'}} = \frac{\partial \rho_k^0}{\partial \epsilon_k}.$$

Lorsque $s \rightarrow 0$, on obtient à l'aide de (C.1) l'équation de transport suivante :

$$-|e|\vec{E} \frac{\partial \rho_k^0}{\partial \vec{k}} + 2\pi \sum_{k' \neq k} (f_k - f_{k'}) |H'_{kk'} + V_{kk'}^0|^2 \delta(\omega_{kk'}) = 0 \quad (C.5)$$

Introduisant la probabilité de transition :

$$w_{kk'}^{(0)} = 2\pi |H'_{kk'} + V_{kk'}^0|^2 \delta(\omega_{kk'})$$

nous obtenons l'équation de transport usuelle :

$$-|e|\vec{E} \frac{\partial \rho_k^0}{\partial \vec{k}} + \sum_{k' \neq k} (w_{kk'}^{(0)} f_k - w_{k'k}^{(0)} f_{k'}) = 0 \quad (C.6)$$

Notons que lorsque les termes d'interférences sont négligeables, $w_{kk'}^{(0)}$ est la somme des probabilités de transition dues à l'impureté et à la matrice. On vérifie aisément sur l'équation (C.6) que f_k est d'ordre λ^{-2} .

Matrice densité en réponse linéaire (Zubarev, 1960)

Le calcul de la valeur moyenne d'une observable à $T \neq 0$ nécessite la connaissance de la matrice densité du système. A l'équilibre thermodynamique et pour un ensemble grand canonique, la matrice densité est donnée par :

$$\rho = Z^{-1} e^{-\beta(H - \mu N)} \quad (D.1)$$

où Z est la fonction de partition :

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta(H - \mu N)} \quad (D.2)$$

H est le hamiltonien, N l'opérateur nombre de particules et μ le potentiel chimique du système à l'équilibre thermodynamique.

L'opérateur ρ décrit un mélange statistique des états du système tel que l'état (E_i, N_i) a la probabilité $Z^{-1} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}$ d'être occupé.

Lorsque l'on applique adiabatiquement une perturbation H^1 , la matrice densité du système ρ_T obéit à l'équation de Liouville :

$$\frac{i d\rho_T(t)}{dt} = [H + H^1(t), \rho_T(t)] \quad (D.3)$$

où

$$H^1(t) = H^1 e^{\alpha t} \quad (\alpha \rightarrow 0^+)$$

Pour $t = -\infty$, $H^1 e^{\alpha t} = 0$ et le système est à l'équilibre thermodynamique, ce qui impose la condition initiale :

$$\rho_T(-\infty) = \rho$$

Si l'on cherche une solution de (D.3) sous la forme :

$$\rho_T(t) = \rho + \Delta \rho_T(t)$$

au premier ordre en perturbation (D.3) devient :

$$i \frac{d \Delta \rho_T(t)}{dt} = [H, \Delta \rho_T(t)] + [H^1(t), \rho] \quad (D.4)$$

En représentation d'interaction $\Delta \rho_T(t)$ s'écrit :

$$\Delta \rho_1(t) = e^{i H t} \Delta \rho_T(t) e^{-i H t}$$

et d'après (D.4) :

$$i \frac{d \Delta \rho_1(t)}{dt} = -[H, \Delta \rho_1(t)] + e^{i H t} \left(i \frac{d \Delta \rho_T(t)}{dt} \right) e^{-i H t}$$

Substituant à $i \frac{d \Delta \rho_T(t)}{dt}$ l'expression donnée par (D.4) l'équation précédente devient :

$$i \frac{d \Delta \rho_1(t)}{dt} = e^{i H t} [H^1(t), \rho] e^{-i H t}$$

et sachant que $\Delta \rho_1(-\infty) = 0$:

$$\Delta \rho_1(\tau) = \frac{1}{i} \int_{-\infty}^{\tau} e^{i H t} [H^1(t), \rho] e^{-i H t} dt$$

soit encore :

$$\Delta \rho_T(\tau) = \frac{1}{i} \int_{-\infty}^{\tau} e^{i H(t-\tau)} [H^1(t), \rho] e^{-i H(t-\tau)} dt \quad (D.5)$$

qui est l'expression cherchée de l'écart à la matrice densité d'équilibre au premier ordre en perturbation.

Soit à calculer l'expression :

$$A = \text{Re} \left\{ \sum_l V_{kl}^0 \int_{-\infty}^0 dt \langle [c_k^+ c_l, c_{k'}^+(t) c_{k'}(t)] \rangle \right\} \quad (\text{E.1})$$

le problème consiste à évaluer l'intégrale :

$$J = \int_{-\infty}^0 dt \langle [c_k^+ c_l, c_{k'}^+(t) c_{k'}(t)] \rangle$$

qui peut encore s'écrire en introduisant la fonction de Green retardée $G^R(kl, k'k'|-t)$ définie dans le texte :

$$J = i \int_{-\infty}^{+\infty} dt G^R(kl, k'k'|-t)$$

Introduisons la transformée de Fourier

$G^R(kl, k'k'|\omega)$:

$$\begin{aligned} J &= \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega G^R(kl, k'k'|\omega) \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \\ &= i \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega G^R(kl, k'k'|\omega) \delta(\omega) = i G^R(kl, k'k'|0) \end{aligned}$$

Or, d'après la relation de dispersion donnée dans le texte :

$$J = -i \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\omega') \frac{1 - e^{-\beta\omega'}}{\omega' - i\eta} d\omega' \quad (\text{E.2})$$

Reportant cette expression dans (E.1), nous obtenons :

$$A = \text{Re} \left\{ -i \sum_l V_{kl}^0 \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\omega') \frac{1 - e^{-\beta\omega'}}{\omega' - i\eta} d\omega' \right\}$$

et, V_{kl}^0 étant réel :

$$A = \sum_l V_{kl}^0 \operatorname{Im} \left\{ \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\omega') \frac{1 - e^{-\beta \omega'}}{\omega' - i\eta} d\omega' \right\}$$

D'après (B.66) $\rho(\omega)$ est réel ; utilisant l'identité

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{x \pm i\eta} = \mathcal{P} \frac{1}{x} \mp i\pi \delta(x), \text{ nous obtenons finalement :}$$

$$A = \pi \sum_l V_{kl}^0 \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\omega') (1 - e^{-\beta \omega'}) \delta(\omega') d\omega' = 0$$

Conductivité électrique

Nous ne présentons dans cette annexe que les grandes lignes du calcul de la conductivité qui est tout-à-fait similaire à celui de $\vec{F}_f$ (paragraphe B. III.5) et à celui de Langer (1962).

La densité de courant pour une direction de spin $\vec{J}_\sigma$ est donnée par l'expression suivante :

$$\vec{J}_\sigma = \frac{e}{m\Omega} \lim_{\alpha \rightarrow 0} \left\langle \vec{P} - \frac{e}{c} \vec{A}_\alpha(t) \cdot \vec{N} \right\rangle \quad (F.1)$$

où $\langle \text{----} \rangle = \text{Tr } \rho_T \text{ ----}$

L'écart à la matrice densité d'équilibre comporte deux termes, $\Delta \rho^1$ dû au champ extérieur et $\Delta \rho^2$ dû à la modification du potentiel selfconsistant d'impureté linéaire en champ. On peut montrer que la contribution de $\Delta \rho^2$ est nulle.

Au premier ordre en champ $\vec{J}$ peut s'écrire :

$$\vec{J} = 2 \vec{J}_\sigma = \frac{4e^2}{m^2 \Omega} \sum_{\vec{k}\vec{k}'} (\vec{E} \cdot \vec{k}') \vec{k} \int_{-\infty}^0 dt t \langle T c_{\vec{k}}^+ c_{\vec{k}} c_{\vec{k}'}^+(t) c_{\vec{k}'}(t) \rangle$$

d'où l'expression de la conductivité :

$$\sigma = \frac{4e^2}{3 m^2 \Omega} \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \vec{k} \cdot \vec{k}' \int_{-\infty}^0 dt t \langle T c_{\vec{k}}^+ c_{\vec{k}} c_{\vec{k}'}^+(t) c_{\vec{k}'}(t) \rangle \quad (F.2)$$

où intervient la fonction de Green causale :

$$F^C(\vec{k}, \vec{k}' | t) = \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \vec{k} \cdot \vec{k}' \langle T c_{\vec{k}}^+ c_{\vec{k}} c_{\vec{k}'}^+(t) c_{\vec{k}'}(t) \rangle$$

Dans la base des états propres de H et pour $t < 0$

$$F^C(\vec{k}, \vec{k}' | t) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} d\nu' \rho(\nu') e^{i\nu' t + \eta t} \quad (F.3)$$

avec

$$\rho(\nu) = \frac{1}{Z} \sum_{nm} e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} |\langle n | \vec{p} | m \rangle|^2 \delta(E_m - E_n - \nu) \quad (F.4)$$

Introduisant cette expression dans (F.2), l'intégration sur t est immédiate et :

$$\sigma = \frac{4\pi e^2}{3 m^2 \Omega} \left. \frac{\partial \rho(\nu)}{\partial \nu} \right|_{\nu=0}$$

$$\text{Or, d'après (F.4) : } \rho(-\nu) = e^{-\beta\nu} \rho(\nu)$$

d'autre part :

$$\left. \frac{\partial \rho(\nu)}{\partial \nu} \right|_{\nu=0} = \lim_{\nu \rightarrow 0} \frac{1}{2\nu} [\rho(\nu) - \rho(-\nu)]$$

il en résulte que :

$$\sigma = \frac{2\pi \beta e^2}{3 m^2 \Omega} \rho(0) \quad (F.5)$$

Comme dans le paragraphe (B.III.5), $\rho(0)$ peut être évaluée en utilisant la méthode de diagrammes à $T \neq 0$ de Luttinger et Ward (1960) avec le résultat suivant :

$$\rho(0) = \sum_{kk'} \vec{k} \cdot \vec{k}' \int_{-\infty}^{+\infty} dx f^-(x) f^+(x) \Lambda_{kk'}(x) \Lambda_{k'k}(x) \quad (F.6)$$

$$\text{où } \Lambda_{\alpha\beta}(x) = \frac{1}{2\pi i} [G_{\alpha\beta}(x - i0) - G_{\alpha\beta}(x + i0)]$$

les $G_{\alpha\beta}$ étant les fonctions de Green perturbées.

Dans les mêmes approximations qu'au paragraphe (B.III.5), $\rho(0)$ peut s'exprimer à l'aide de la matrice T :

$$\rho(0) = \frac{1}{\beta} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} [\delta_{\vec{k}\vec{k}'} \frac{1}{2\pi\Gamma_k} \delta(\mu - \epsilon_k) - \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \frac{1}{2\pi\Gamma_k^2} \delta(\mu - \epsilon_k) \text{Im} t_{\vec{k}\vec{k}}(\mu - i0) + \frac{1}{2\Gamma_k \Gamma_{k'}} \delta(\mu - \epsilon_k) \delta(\mu - \epsilon_{k'}) |t_{\vec{k}\vec{k}'}(\mu - i0)|^2] \quad (\text{F.7})$$

Après sommation sur $\vec{k}$ et $\vec{k}'$, on obtient finalement :

$$\sigma = \frac{n_e e^2}{m} \frac{1}{2\Gamma_F} \left[1 - \frac{m\Omega k_F}{4\pi} \frac{1}{\Gamma_F} \int_0^\pi d\theta \sin\theta (1 - \cos\theta) |t_{\vec{k}'\vec{k}}(\mu - i0)|^2 \right] \quad (\text{F.8})$$

où n_e est la densité électronique, Γ_F la partie imaginaire au niveau de Fermi de la self-énergie due aux interactions électron-phonon, Ω le volume du cristal, k_F le vecteur d'onde au niveau de Fermi et θ l'angle entre $\vec{k}$ et $\vec{k}'$.

Calcul de $\Im t_{kk}(\mu - i0)^*$:

Par définition :

$$t_{kk'}^{\pm} = V_{kk'}^0 + \sum_{k''} V_{kk''}^0 G_{k''}^{\pm} t_{k''k'}^{\pm} \quad (G.1)$$

$V_{kk'}^0$ est réel, il en résulte que :

$$t_{kk'}^{+} = (t_{k'k}^{-})^* \quad (G.2)$$

et d'autre part :

$$G_{k'}^{+} = (G_{k'}^{-})^* \quad (G.3)$$

$$\Im t_{kk}^{-} = \Im \sum_{k'} V_{kk'}^0 G_{k'}^{-} t_{k'k}^{-} \quad (G.4)$$

Examinons la somme sur $\vec{k}'$, d'après (G.1) et (G.2) :

$$\sum_{k'} V_{kk'}^0 G_{k'}^{-} t_{k'k}^{-} = \sum_{k'} |t_{k'k}^{-}|^2 G_{k'}^{-} - \sum_{k''} t_{kk''}^{+} G_{k''}^{+} \sum_{k'} V_{k''k'}^0 G_{k'}^{-} t_{k'k}^{-}$$

La somme sur $\vec{k}'$ dans le dernier terme est égale à $t_{k''k}^{-} - V_{k''k}^0$ d'après (G.1), d'où :

$$\sum_{k'} V_{kk'}^0 G_{k'}^{-} t_{k'k}^{-} = \sum_{k'} |t_{k'k}^{-}|^2 G_{k'}^{-} - \sum_{k''} |t_{kk''}^{+}|^2 G_{k''}^{+} + \sum_{k''} t_{kk''}^{+} G_{k''}^{+} V_{k''k}^0$$

Dans cette expression les différents termes sont complexes conjugués deux à deux d'où :

$$\Im \sum_{k'} V_{kk'}^0 G_{k'}^{-} t_{k'k}^{-} = \Im \sum_{k'} |t_{k'k}^{-}|^2 G_{k'}^{-}$$

* Nous utilisons la notation suivante : $F(\mu \pm i0) = F^{\pm}$.

.G.2.

et d'après (G.4) :

$$\text{Im } t_{kk}^- = \sum_{k'} |t_{k',k}^-|^2 \text{Im } G_{k'}^- = \sum_{k'} |t_{k',k}^-|^2 \frac{\Gamma_{k'}}{(\mu - \epsilon_{k'})^2 + \Gamma_{k'}^2}$$

Dans la limite où $\Gamma_{k'} \rightarrow 0$ nous obtenons donc :

$$\text{Im } t_{kk}^- = \pi \sum_{k'} |t_{k',k}^-|^2 \delta(\mu - \epsilon_{k'}) \quad (\text{G.5})$$

A la contribution à la force de friction étudiée dans le texte s'ajoutent les termes suivants :

$$\vec{F}^1 = \text{Tr } \rho \vec{F}^1 = 2i \sum_{k \neq l} \vec{k} v_{kl}^1 \text{Re} \langle c_k^+ c_l \rangle \quad (\text{H.1})$$

$$\vec{F}^2 = \text{Tr } \Delta \rho^2 \vec{F}^0 = 2i \sum_{k_1 k_2 k l} \vec{k} v_{kl}^0 v_{k_1 k_2}^1 \text{Im} \int_{-\infty}^0 dt \langle [c_k^+ c_l, c_{k_1}^+(t) c_{k_2}(t)] \rangle \quad (\text{H.2})$$

• Calcul au premier ordre.

$\vec{F}^1$ peut encore s'écrire :

$$\vec{F}^1 = -2i \sum_{k \neq l} \vec{k} v_{kl}^1 \left[\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f^-(\omega) \text{Im} G_{lk}(\omega + i0) \right] \quad (\text{H.3})$$

où

$$G_{lk}^+ = G_k^+ \delta_{kl} + G_k^+ v_{kl}^0 G_l^+$$

et dans les approximations du paragraphe (B.III.5) :

$$\vec{F}_1^{(1)} = 2i \sum_{k \neq l} \vec{k} v_{kl}^1 v_{lk}^0 \frac{f^-(\epsilon_k) - f^-(\epsilon_l)}{\epsilon_k - \epsilon_l}$$

résultat qui coïncide avec celui obtenu dans le texte par la méthode de Kohn et Luttinger (1957).

En utilisant la technique des diagrammes de Luttinger et Ward (1962), on obtient pour $\vec{F}^2$ l'expression suivante :

$$\vec{F}_2 = 2i \sum_{k_1 k_2 k l} \vec{k} v_{kl}^0 v_{k_1 k_2}^1 \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\omega) \frac{e^{-\beta\omega} - 1}{\omega} d\omega \quad (\text{H.4})$$

où

$$\rho(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx f^-(x) f^+(x + \omega) \Lambda_{lk_1}(x + \omega) \Lambda_{k_2 k}(x)$$

avec

$$\Lambda_{\alpha\beta}(x) = \frac{1}{2\pi i} [G_{\alpha\beta}(x - i0) - G_{\alpha\beta}(x + i0)]$$

Au premier ordre en V^0 pour $\vec{F}_2$, seules les parties indépendantes de V^0 dans $\Lambda_{\alpha\beta}$ interviennent :

$$\Lambda_{1k_2}^{(0)}(x) = \frac{\delta_{1k_2}}{\pi} \frac{\Gamma_1}{(x - \epsilon_1)^2 + \Gamma_1^2}$$

$$\Lambda_{k_1k}^{(0)}(x + \omega) = \frac{\delta_{k_1k}}{\pi} \frac{\Gamma_k}{(x + \omega - \epsilon_k)^2 + \Gamma_k^2}$$

D'où l'expression de $\vec{F}_2^{(1)}$ dans les approximations du paragraphe (B.III.5) :

$$\vec{F}_2^{(1)} = -2i \sum_{k \neq 1} \vec{k} V_{1k}^0 V_{k1}^1 \frac{f^-(\epsilon_k) - f^-(\epsilon_1)}{\epsilon_k - \epsilon_1}$$

Il y a donc compensation entre $\vec{F}_1$ et $\vec{F}_2$ au premier ordre en V^0 .

⊕ Calcul complet.

En utilisant la relation :

$$f^-(x) f^+(x + \omega) (e^{-\beta\omega} - 1) = f^-(x + \omega) - f^-(x)$$

$\vec{F}_2$ donnée par (H.4) se décompose en deux termes :

$$(\vec{F}_2)_A = -2i \sum_{k_1 k_2 k_1} \vec{k} V_{k1}^0 V_{k_1 k_2}^1 \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx f^-(x) \Im G_{k_2 k}(x - i0) \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\Im G_{1k_1}(x + \omega - i0)}{\omega} \quad (H.5)$$

$$(\vec{F}_2)_B = 2i \sum_{k_1 k_2 k_1} \vec{k} V_{k1}^0 V_{k_1 k_2}^1 \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx G_{k_2 k}(x - i0) \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f^-(x + \omega) \frac{\Im G_{1k_1}(x + \omega - i0)}{\omega} \quad (H.6)$$

où l'on a utilisé l'identité :

$$\Lambda_{\alpha\beta}(x) = \frac{1}{\pi} \Im G_{\alpha\beta}(x-i0) = -\frac{1}{\pi} \Im G_{\alpha\beta}(x+i0) \quad (H.7)$$

La seconde intégrale dans l'expression (H.5) peut être effectuée en utilisant le changement de variable $\omega' = x + \omega$ et la relation de dispersion (Zubarev, 1960) :

$$\text{Re } G_{\alpha\beta}(x-i0) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Im G_{\alpha\beta}(\omega'-i0)}{\omega' - x} d\omega' \quad (H.8)$$

Nous obtenons alors :

$$(\vec{F}_2)_A = 2i \sum_{k_1 k_2 k} \vec{k} V_{k_1 k_2}^1 \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx f^-(x) \Im G_{k_2 k}(x-i0) \text{Re} \left\{ \sum_l V_{kl}^0 G_{lk_1}(x-i0) \right\}$$

Or

$$\sum_l V_{kl}^0 G_{lk_1}(x-i0) = -\delta_{kk_1} + G_k^{-1}(x-i0) G_{kk_1}(x-i0) \quad (H.9)$$

d'où nous déduisons :

$$\begin{aligned} (\vec{F}_2)_A &= -2i \sum_{k_1 k_2} \vec{k}_1 V_{k_1 k_2}^1 \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx f^-(x) \Im G_{k_2 k_1}(x-i0) \\ &+ 2i \sum_{k_1 k_2 k} \vec{k} V_{k_1 k_2}^1 \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx f^-(x) \Im G_{k_2 k}(x-i0) \text{Re} \left\{ G_k^{-1}(x-i0) G_{kk_1}(x-i0) \right\} \end{aligned} \quad (H.10)$$

Le premier terme de (H.10) compense exactement $\vec{F}_1$ donnée par (H.3).

Examinons maintenant la contribution de $(\vec{F}_2)_B$. En effectuant le changement de variable $\omega' = x + \omega$ et en utilisant la relation de dispersion (H.8), nous obtenons :

$$\begin{aligned} (\vec{F}_2)_B &= 2i \sum_{k_1 k_2 k l} \vec{k} V_{kl}^0 V_{k_1 k_2}^1 \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f^-(\omega) \Im G_{lk_1}(\omega-i0) \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\Im G_{k_2 k}(x-i0)}{\omega - x} \\ &= 2i \sum_{k_1 k_2 k} \vec{k} V_{k_1 k_2}^1 \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f^-(\omega) \Im \left\{ \sum_l V_{kl}^0 G_{lk_1}(\omega-i0) \right\} \text{Re } G_{k_2 k}(\omega-i0) \end{aligned}$$

et d'après (H.9) :

$$(\vec{F}_2)_B = 2i \sum_{k_1 k_2 k} \vec{k} v_{k_1 k_2}^1 \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f^-(\omega) \Im \left\{ G_k^{-1}(\omega - i0) G_{kk_1}(\omega - i0) \right\} \operatorname{Re} G_{k_2 k}(\omega - i0) \quad (\text{H.11})$$

En regroupant (H.3), (H.10) et (H.11), nous obtenons :

$$\vec{F}_1 + \vec{F}_2 = 2i \sum_{k_1 k_2 k} \vec{k} v_{k_1 k_2}^1 \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx f^-(x) \Omega(x - i0)$$

avec

$$\begin{aligned} \Omega(x - i0) &= \Im G_{k_2 k}(x - i0) \operatorname{Re} \left\{ G_k^{-1}(x - i0) G_{kk_1}(x - i0) \right\} \\ &\quad - \operatorname{Re} G_{k_1 k}(x - i0) \Im \left\{ G_k^{-1}(x - i0) G_{kk_2}(x - i0) \right\} \\ &= (x - \tilde{\epsilon}_k) \Im G_{k_2 k}(x - i0) \operatorname{Re} G_{kk_1}(x - i0) + \Gamma_k \Im G_{k_2 k}(x - i0) \\ &\quad \times \Im G_{kk_1}(x - i0) - (x - \tilde{\epsilon}_k) \Im G_{kk_2}(x - i0) \operatorname{Re} G_{k_1 k}(x - i0) + \Gamma_k \operatorname{Re} G_{kk_2}(x - i0) \operatorname{Re} G_{k_1 k}(x - i0) \end{aligned}$$

Sachant que $V_{\alpha\beta}^0 = V_{\beta\alpha}^0$, on montre aisément que

$$G_{\alpha\beta} = G_{\beta\alpha}$$

et

$$\Omega(x - i0) = \Gamma_k \left[\Im G_{k_2 k}(x - i0) \Im G_{kk_1}(x - i0) + \operatorname{Re} G_{k_2 k}(x - i0) \operatorname{Re} G_{kk_1}(x - i0) \right]$$

La contribution de $(\vec{F}_1 + \vec{F}_2)$ est donc proportionnelle à Γ_k et tend vers zéro dans la limite $\Gamma_k \rightarrow 0$ utilisée dans le texte.

BIBLIOGRAPHIE.

- ADDA, Y. et PHILIBERT, J. (1966) "La diffusion dans les solides", P.U.F., Paris.
- ANDERSON, P.W. (1961), Phys. Rev., 124, 41.
- ARCHIPOVA, N.K., KLOTSMAN, S.M., TIMOFEEV, A.N., TRAKHTENBERG, I.S. (1966) Phys. Stat. Sol. 16, 729.
- BADIA, M. (1969) Thèse, Université de Nancy.
- BAUMANN, K. et RANNINGER, J. (1962) Annals of Phys. (New-York) 20, 157.
- BOCQUET, J.L. (1972) Acta Met. 20, 1347.
- BOSVIEUX, C. et FRIEDEL, J. (1962) J. Phys. Chem. Solids, 23, 123.
- COQBLIN, B., DELAPLACE, J., LEVY, G. (1967) J. Phys. (Paris) 28, 75.
- DEMANGEAT, C. et GAUTIER, F. (1970) J. Phys. C. (suppl.) 3, 291.
- DOAN, N.V. (1970) Thèse, Université d'Orsay.
- DOAN, N.V. (1970) J. Phys. Chem. Solids 31, 2079.
- DOAN, N.V. et BREBEC, G. (1970) J. Phys. Chem. Solids 31, 475.
- DOMENICALLI, C.A. et CHRISTENSON, E.L. (1961) J. Appl. Phys. 32, 2450.
- DZHELEPOV, B.S. et PEKER, L.K. (1961) "Decay Schemes of Radioactive Nuclei", Pergamon Press. Oxford.
- FIKS, V.B. (1959) Sov. Phys. Sol. State 1, 14.
- FIKS, V.B. (1964) Sov. Phys. Sol. State 6, 1251.
- FIKS, V.B. (1971) Proc. "Atomic Transport in Solids and Liquids". A. Lodding et T. Lagerwall. Ed. Tübingen.
- FLYNN, C.P. (1972) "Point Defects and Diffusion" Clarendon Press. Oxford.
- FRANTSEVICH, I.N., KALINOVICH, D.F., KOVENSKII, J.I. et SMOLIN, M.D. (1971) Proc. "Atomic Transport in Solids and Liquids". A. Lodding et T. Lagerwall. Ed. Tübingen.
- FRIEDEL, J. (1956). Can. J. Phys. 34, 1190.
- FUKAI, Y. (1968). Phys. Lett., 27 A, 416.
- GAUTIER, F. (1964) Thèse, Université d'Orsay.
- GELL-MANN, M. et GOLDBERGER, M.L. (1953). Phys. Rev. 91, 398.
- GERARDIN, M. (1861) Compt. Rend. 53, 727.
- GERL, M. (1971) Proc. "Atomic Transport in Solids and Liquids". A. Lodding et T. Lagerwall Ed. Tübingen.
- GILDER, H.M. et LAZARUS, D. (1966). Phys. Rev. 145, 507.
- GOMES, A.A. (1966). J. Phys. Chem. Solids 27, 451.
- GRIMME, D. (1971). Proc. "Atomic Transport in Solids and Liquids". A. Lodding et T. Lagerwall Ed. Tübingen.

- GRONE, A.R. (1961). J. Phys. Chem. Solids 20, 88.
- GUILMIN, P., TURBAN, L. et GERL, M. (1973). J. Phys. Chem. Solids 34, 951.
- GUILMIN, P. (1973) Thèse de 3ème Cycle, Université de Nancy I.
- HARGITAI, C. et CORRADI, G. (1969) Solid State Comm. 7, 1535.
- HARRISSON (1966) "Pseudopotentials in the theory of Metals", Benjamin Ed. New-York.
- HASEGAWA, A., WAKOH, S. et YAMASHITA, J. (1965). J. Phys. Soc. Jap. 20, 10.
- HEHENKAMP, Th. (1966), Habilitationschrift, Universität de Münster.
- HEHENKAMP, Th. (1969) "Vacancies and Interstitials in Metals", North Holland.
- HEHENKAMP, Th. (1970), Mikrochem. Acta. (Vienne), Suppl. IV, 147.
- HERING, H. et WEVER, H. (1967). Z. Phys. Chem. 53, 1.
- HO, P.S. (1974). Phys. Rev. B. 8, 4534.
- HODGES, L. EHRENREICH, H. et LANG, N.D. (1966). Phys. Rev. 152, 505.
- HOLSTEIN, T. (1964) Annals of Phys. (New-York) 29, 410.
- HUNTINGTON, H.B. et GRONE, A.R. (1961). J. Phys. Chem. Solids 20, 76.
- HUNTINGTON, H.B. (1969) Trans. Met. Soc. AIME 243, 2571.
- HUNTINGTON, H.B. (1973) "Diffusion in Solids : Recent Developments", A.S. Nowick et J.J. Burton Ed.
- HUNTINGTON, H.B. et HO, S.C. (1963). J. Phys. Soc. Jap. 18, Suppl. II, 202.
- INMAN, M.C. et BARR, L.W. (1960), Acta Met. 8, 112.
- KHARK'OV, E.I. et KUZ'MENKO, P.P. (1960) Ukr. Fiz. Zhur 5, 428.
- KOHN, W. et LUTTINGER, J.M. (1957), Phys. Rev. 108, 560.
- KOVENSKII, I.I. (1963), Sov. Phys. Sol. State 5, 1036.
- KUZ'MENKO, P.P. (1962 a), Fiz. Metal. Metalov. 13, 406.
- KUZ'MENKO, P.P. (1962 b), Sov. Phys. Sol. State 4, 356.
- KUZ'MENKO, P.P. (1967), Fiz. Metal. Metalov. 24, 424.
- LAKSHMANAN, T.S. et RIGNEY, D.A. (1973), Mat. Sc. Eng. 12, 285.
- LANDAUER, R. et WOO, J.W.F. (1974) Phys. Rev. B. 10, 1266.
- LANGER, J.S. (1960), Phys. Rev. 120, 714.
- LANGER, J.S. (1961), Phys. Rev. 124, 1003.
- LANGER, J.S. (1962), Phys. Rev. 127, 5.
- LIMOGE, Y. (1973), Sol. State Comm. 12, 1141.
- LINDE, J.O. (1932), Ann. Phys. 15, 219.
- LODDING, A. (1971), Proc "Atomic Transport in Solids and Liquids", A. Lodding et T. Lagerwall Ed. Tübingen.
- LUTTINGER, J.M. et KOHN, W. (1958), Phys. Rev. 109, 1892.
- LUTTINGER, J.M. et WARD, J.C. (1960), Phys. Rev. 118, 1417.

- MANNING, J.R. (1965), Phys. Rev. 139 A, 2027.
- MANNING, J.R. (1968) "Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals", Van Nostrand New-York.
- MULLEN, J. (1961), Phys. Rev. 121, 1649.
- NOZIERES, P. et PINES, D. (1966) "Quantum Liquids", vol. 1, Benjamin, New-York.
- ORIANI, R.A. et GONZALES, D.D. (1967), Trans. Met. Soc. AIME 239, 1041.
- PETERSON, N.L. (1968), Solid State Physics, vol. 22.
- RIEDINGER, R. et GAUTIER, F. (1970), J. Phys. Chem. Solids 31, 2099.
- ROTHMAN, S.J. et PETERSON, N.L. (1967), Phys. Rev. 154, 552.
- ROTHMAN, S.J. et PETERSON, N.L. (1970), Phys. Rev. B 2, 1540.
- SCHOEN, A. (1958), Phys. Rev. Letters 1, 138.
- SEITH, W. et WEVER, H. (1953), Z. Elektrochem. 59, 942.
- SLATER, J.C. (1963) "Quantum Theory of Molecules and Solids", vol. 1, p. 13. Mc Graw Hill. New-York.
- SORBELLO, R.S. (1970), Thèse, Université de Stanford.
- SORBELLO, R.S. (1973), J. Phys. Chem. Solids 34, 937.
- SORBELLO, R.S. et KUMAR, P. (1974), Proc "Int. Conf. on Low Temperature diffusion and Applications to thin films", I.B.M., Yorktown Heights.
- STEPPER, H.J. et WEVER, H. (1967), J. Phys. Chem. Solids 28, 1103.
- TURBAN, L., GUILMIN, P. et GERL, M. (1973), Zeit. für Naturforsch., 28 a, 1492.
- TURBAN, L. (1974), non publié.
- TURBAN, L. et GERL, M. (1974), soumis pour publication à Phys. Rev.
- VASSEL, K.R. (1957), Aluminium 33, 781.
- WAZZAN, A.R. (1971), J. Appl. Phys. 42, 5316.
- WEVER, H. et SEITH, W. (1955), Z. Elektrochem. 59, 942.
- WEVER, H. (1956), Z. Elektrochem. 60, 1170.
- WEVER, H. (1958), NPL. Symposium "The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds".
- ZUBAREV, D.N. (1960), Sov. Phys. Usp. 3, 320.

oooooo

NOM DE L'ETUDIANT : TURBAN Loïc

NATURE DE LA THESE : DOCTORAT D'ETAT MENTION SCIENCES

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 17 Mars 1975

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

